



Supraconductivité et propriétés physiques du silicium très fortement dopé

Audrey Grockowiak

► To cite this version:

Audrey Grockowiak. Supraconductivité et propriétés physiques du silicium très fortement dopé. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY064 . tel-00858585

HAL Id: tel-00858585

<https://theses.hal.science/tel-00858585>

Submitted on 5 Sep 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 Août 2006

Présentée par

Audrey GROCKOWIAK

Thèse dirigée par **Thierry KLEIN**
et codirigée par **Christophe MARCENAT**

préparée au sein de l'Institut Néel, CNRS et du Laboratoire de Transport Electronique Quantique et Supraconductivité, INAC, CEA
et de Ecole doctorale de Physique

Supraconductivité et propriétés physiques du silicium très fortement dopé

Thèse soutenue publiquement le **22 Novembre 2012**,
devant le jury composé de :

Etienne GHEERAERT

Université Joseph Fourier, Président

P. SAMUELY

Académie Slovaque des Sciences, Rapporteur

J.-M. TRISCONE

Université de Genève, Rapporteur

L. BOERI

Max Planck Institute, Examineur

T. KLEIN

Université Joseph Fourier, Directeur de thèse

C. MARCENAT

CEA, Co-Directeur de thèse



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut Néel, au département Matière Condensée et Basses Températures. Je tiens à remercier Alain Schul, directeur de l'Institut Néel, et Pierre-Etienne Wolf, directeur du département MCBT, pour leur accueil au sein de leurs structures.

La majeure partie de mon travail expérimental a été réalisé au sein du CEA-Grenoble, dans le Laboratoire de Transport Electronique Quantique et Supraconductivité (LaTEQS) du Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité (SPSMS). Je tiens à remercier Jean-Pascal Brison, directeur du SPSMS, et Marc Sanquer, directeur du LaTEQS, pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Mon travail de thèse à été financé par la Région Rhône-Alpes, que je remercie pour l'attribution d'une Bourse Cible 2009.

Je remercie Etienne Gheeraert et Dominique Débarre pour leur participation à mon jury de thèse. Je remercie Peter Samuely et Jean-Marc Triscone pour leur relecture attentive de mon manuscrit de thèse. I would like to thank especially Peter Samuely for his effort to report a thesis written in french.

Thierry, Christophe je tiens tout d'abord à vous remercier de m'avoir accordé votre confiance en m'acceptant en thèse sans "période d'essai" et malgré mon master un peu différent. Je vous suis reconnaissante de m'avoir fait confiance en me laissant la liberté de m'investir dans d'autres activités que ma thèse, notamment l'enseignement ou « Fly Your Thesis ». Ces différentes activités ont rendu ces trois dernières années très enrichissantes et denses, et j'ai pu nourrir mon travail de thèse de l'expérience acquise dans les autres activités. Je vous remercie enfin de m'avoir laissé satisfaire mes pulsions voyageuses, mêmes les plus folles ("Thierry, Christophe, j'ai deux talks acceptés dans deux conférences la même semaine, une à San Francisco, une à Boston, et un séminaire en Floride 3 jours après, qu'en pensez vous?"), de m'avoir encouragée à participer à de nombreuses écoles d'été et conférences et de m'avoir laissé travailler quelques mois à Košice.

Christophe, merci pour ton initiation aux dilutions : He3-He4 et vins dans goulash slovaques. Tu m'as, entre de nombreuses autres choses, appris la patience nécessaire au travail aux basses températures. Thierry, merci pour ton soutien et tes relectures efficaces pendant ma période de rédaction, et d'avoir supporter TOUTES mes X répétitions de soutenance. Je n'oublie pas les litres de bière que tu me dois suite aux nombreux paris que tu as perdu.

J'espère pouvoir continuer à travailler avec vous occasionnellement pendant mon post doc, et d'arriver à élucider un jour toutes les bizarreries spurroniques observées pendant ma thèse.

I would also like to thank the whole Slovak team. I want to thank Peter Samuely for permetting me work in his lab for 3 months. I want to thank the team for their warm welcome, their very stimulating discussions as well as the nights out : Zuzanna Pribulova, Pavol Szabo, Emil Gazo and others. Special thank to Jozef, with whom I collaborated very closely all along my PhD, either in Grenoble or in Košice. There are no words to thank you enough for your patience, your kindness, and your welcome. I was very happy to work hard with you, and to drink even harder.

Je tiens ensuite à remercier Dominique Débarre, puis Francesca Chiodi, pour la fabrication de tous les échantillons mesurés pendant cette thèse, et je remercie en particulier Dominique pour toutes ses explications sur le fonctionnement du GILD.

Je remercie Etienne Bustarret de l'Institut Néel pour les discussions, Christiane Dubois et Gilles Prudon, de l'INSA Lyon pour leurs analyses au SIMS ; Luc Ortéga puis Eric Mossang à l'Institut Néel pour les mesures aux rayons X, Xavier Blase de l'Institut Néel et Lilia Boeri du Max Planck Institute Stuttgart pour leurs calculs ab initio.

Je remercie Alexandre Pourret, du CEA/INAC/SPSMS/IMAPEC pour les premières mesures d'effet Nernst ; j'espère qu'il y en aura d'autres.

Je remercie enfin François Lefloch pour les nombreuses discussions stimulantes et toutes ses heures passées à la PTA pour les nombreuses lithographies.

Un grand merci ensuite à Florence Lévy-Bertrand et Hervé Cercellier, de l'Institut Néel, également pour toutes les discussions stimulantes mais surtout pour vos précieux conseils et votre humour décalé (et aussi Shaun the Sheep).

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble de l'équipe du CEA, les permanents et non permanents co-toyés quotidiennement au sein du labo. Merci à tous les thésards rencontrés, et aux nombreuses soirées partagées ensemble, en particulier Benoit Point (merci pour ta bonne humeur quasi constante, même quand ça marche paaaas), Charlène (merci pour ta passion qui t'anime dans tout ce que tu fais). Mention spéciale pour Benoît Grognon, qui m'a supportée quasi 3 ans dans le même bureau, notamment en période de rédaction. Merci pour tes grognonnages, les cocazotes, les chansons qui ont attéri sur la supercompil de DJ Bobette, de m'avoir fait rencontrer Bobette, indispensable oxygène et oreille attentive à nos plaintes. Je t'attribue la médaille du mérite en chocazote pour l'ensemble de ton oeuvre. Et merci à Alexander, Andreas, Bobette, Mathieu, Mounir, Amalia, Alexandra, Natalia, Aaron (et Elena), Eduardo, Eva et les nombreux que j'oublie.

Une pensée également à l'équipe des thésards du CNRS, Pierre, Laetitia, Maxime, Jessica et tous ceux que j'oublie. Mention spéciale pour Ahmad, pour ton indefectible soutien et les nombreuses bouteilles laissées vides derrière nous.

Je remercie aussi le personnel administratif de l'Institut Néel, notamment Christine Martinelli et Anne-Laure Jaussent pour leur gentillesse et patience lors du très très long processus de création et signature de mon contrat, et Patricia Poirier pour sa patience lors du traitement de toutes mes nombreuses missions à l'étranger.

Je remercie également toute l'équipe du SERAS, pour leur gentillesse, leur accueil et leur patience lors du travail sur le projet « Fly Your Thesis ».

Le projet « Fly Your Thesis » n'est pas présenté dans ce manuscrit mais a été une partie très importante de ces trois dernières années. C'est pourquoi je tiens à remercier Thomas Podgorski, du LIPhy pour nous avoir mis le pied à l'étrier, pour sa patience et son soutien tout au long du projet. Je remercie ESA Education, en particulier Natacha Callens, pour cette opportunité unique. Merci à l'UJF, l'OSUG, et l'IPAG pour leur soutien financier. Merci au Pr. Blum et à son équipe, de l'Université Technique de Braunschweig, pour leur soutien, leur accueil et les discussions scientifiques et techniques extrêmement stimulantes lors de nos visites. Je remercie Jérôme Giraud, du LIPhy, pour son implication totale dans le projet et toute la conception de la manip, et pour avoir accepté de travailler avec des étudiants... Merci également à Jean-Charles Augereau de l'IPAG pour l'encadrement scientifique. Merci aussi au reste de l'équipe étudiante qui a partagé cette aventure : Rémi De Guiran, Magali Dugué, Julien Vandeportail, et en particulier Laurianne Palin, pour ton excentricité, ton feu sacré et tes chapeaux illégaux. Merci à l'équipe belge, Christophe Minetti et Naim Rahal, pour leur soutien notamment lors de la campagne.

Enfin, je remercie mes parents pour leur soutien, ma soeur Elodie (es-tu vraiment sûre de vouloir faire une thèse ?), ainsi que tous mes amis qui me soutiennent et me supportent depuis des années, ils se reconnaîtront.

Last, but not least, merci à toi Laurent pour ton soutien quotidien depuis plus de 5 ans, et pour me supporter suffisamment au point de m'avoir épousée et d'accepter de t'exiler avec moi...

Table des matières

Introduction	7
Techniques expérimentales	15
Fabrication des échantillons	5
Analyse des couches dopées	15
Mesures aux basses températures	33
Supraconductivité de Si :B - Comparaison avec C :B	41
Eléments de supraconductivité	47
Mesures sur Si :B	53
Introduction à la supraconductivité de type 2D	71
Calculs ab initio	75
Modèle de dislocations	81
Etat normal de Si :B	87
Mesures de transport électronique	93
Premières hypothèses	105
Mesures thermoélectriques	109
Mesures spectroscopiques	117
Conclusion et perspectives	125

Introduction

La voie des semiconducteurs supraconducteurs a été ouverte par Marvin L. Cohen en 1964, qui en fit la prédiction théorique [1], [2]. Cette prédiction théorique a été suivie par l'observation expérimentale de la supraconductivité dans le semiconducteur $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ autour de 0.28K en 1964 [3]. L'observation de la supraconductivité du silicium pur en phase cristalline $\beta\text{-Sn}$, sous pression a été faite l'année suivante. La température critique mesurée est de l'ordre de 7K, pour une pression appliquée de 130kbar ([4]).

L'histoire se poursuit dans les années 1990, avec la découverte des structures en cages. Fleming en 1991 a mis en évidence la Buckyball, C_{60} , formée d'un feuillet de graphène replié sur lui-même et dont les atomes sont de coordination sp^2 . Les fullerènes sont des assemblages de telles structures. Kawaji a quant à lui découvert les clathrates de silicium en 1995, qui sont des clusters de silicium en cage de coordination sp^3 . La densité d'état de chaque structure en cage peut être augmentée par dopage d'éléments dans les cavités de chaque cage, et induire un état supraconducteur. Ainsi, une température critique de supraconductivité de l'ordre de 30K a été atteinte dans Rb_3C_{60} ([5]), et de l'ordre de 4K dans $\text{NaBi}_2\text{Si}_{46}$.

D'un point de vue théorique, la température critique peut être augmentée en augmentant la valeur du couplage électron-phonon λ_{e-ph} , donné par : $\lambda_{e-ph} = N \times V_{e-ph}$, où N est la densité d'états, et V_{e-ph} le potentiel de couplage électron-phonon. La densité d'états dans les structures en cages a déjà été augmentée par intercalation d'atomes au centre des cages, l'autre moyen d'augmenter la température critique est donc d'augmenter V_{e-ph} . Des calculs *ab initio* ont été réalisés pour étudier cette voie. Dans le cas des fullerènes, où V_{e-ph} est de l'ordre de 70meV, le potentiel peut être augmenté en réduisant la taille des cages, donc en augmentant le caractère sp^3 des liaisons, jusqu'à atteindre des valeurs théorique de 210meV dans C_{28} ([6]). Dans le cas des clathrates qui comportent des V_{e-ph} de l'ordre de 20meV, on peut augmenter cette valeur en substituant du carbone au silicium, et ainsi atteindre un potentiel jusqu'à 250meV. X.Blase a de même prédit une température critique supraconductrice supérieure à 200K pour BC_{53} ([7]).

Ces recherches théoriques ont été ravivées par la découverte, de la supraconductivité dans le diamant très fortement dopé au bore par Ekimov et al ([8]). Dans ce composé, la transition supraconducteur-isolant coïncide avec la transition métal-isolant, avec une concentration en bore de l'ordre de 0.5at.%, et des températures critiques allant jusqu'à 10K. L'augmentation de la température critique par des dopages plus forts en bore est rendue difficile par la formation de dimères de bore, inactifs électriquement, et par la présence de plus en plus grande de bore en sites interstitiels, également inactifs électriquement et qui dégradent de plus la structure cristalline.

La découverte de la supraconductivité de diamant dopé au bore a directement ouvert la voie à celle du silicium très fortement dopé au bore. De structures cristallines identiques, l'étude du silicium était donc l'étape logique suivante dans l'histoire des semiconducteurs supraconducteurs. Le taux de dopage de quelques at.% nécessaires pour déclencher la supraconductivité dans le diamant a été un indicateur de la gamme de concentrations à explorer pour tenter d'obtenir de la supraconductivité dans le silicium. Cependant, la plupart des dopants classiques du silicium ont une limite de solubilité inférieure à 1 at.%. Il a donc fallu dans un premier temps identifier une technique de dopage, hors équilibre, pour produire des échantillons de silicium dopés au-delà de la limite de solubilité. Cette technologie existe en fait depuis les années 70, et a été développée pour produire des couches de silicium très fines et très fortement dopées pour répondre à la demande de la course à la miniaturisation des composants électroniques. C'est la technique de dopage hors équilibre par laser (Gas Immersion Laser Doping, noté GILD dans la suite du texte). Les premières mesures de ces échantillons par E.Bustarret, et fabriqués par l'Institut d'Electronique Fondamentale à Orsay, ont révélé la supraconductivité de l'ordre de 0.35K dans le silicium dopé à environ 5at.% au bore en 2006 ([9]).

Le but de mon travail expérimental de thèse, démarré en Octobre 2009, était initialement d'étudier les paramètres influençant la supraconductivité du silicium très fortement dopé. Les paramètres initiaux étaient la concentration en bore, ainsi que l'épaisseur des couches dopées pour les échantillons fabriqués par méthode GILD, mais aussi le type de dopant (trou ou électron) ainsi que la technique de dopage. Seules deux techniques de dopages ayant réussi à produire des échantillons de silicium supraconducteur par dopage au bore, cette thèse est essentiellement focalisée sur l'étude des propriétés des couches de Si :B. Les essais sur du silicium dopé au phosphore, à l'aluminium, au gallium et à l'arsenic se sont révélés infructueux.

Cette thèse est constituée de trois parties : une partie technique, une partie concernant les résultats à basses températures, inférieures à 1K, et une partie concernant les résultats à hautes températures.

Je détaille dans la première partie les techniques expérimentales. Je commence par présenter les deux méthodes de dopages identifiées pour produire des échantillons de Si :B supraconducteurs, GILD (Gas Immersion Laser Doping) et PLIE (Pulsed Laser Induced Epitaxy). Je présente ensuite les techniques utilisées pour contrôler la qualité des échantillons préparés, c'est à dire les méthodes mises en œuvre pour quantifier la concentration en bore présente dans nos échantillons, ainsi que le contrôle de la cristallinité des couches et des contraintes présentes.

Ces différentes techniques n'ont pas été l'objet direct de mon travail de thèse ; il a cependant été crucial de les comprendre en détail afin de pouvoir définir avec précision les paramètres principaux sur lesquels s'appuie cette thèse, et d'en connaître les limites.

Je décris enfin les techniques de mesures à basses températures, en particulier dans un dispositif à dilution Hélium 3 - Hélium 4 nécessaire pour explorer les faibles T_c de Si :B, et sur lequel j'ai réalisé l'essentiel des mesures de cette thèse. Des difficultés de mesure liées à des résistances de contact trop importante dues à la présence d'oxyde de silicium en surface, couplées à la nécessité de quantifier précisément la résistivité des couches, ont poussé le développement de contacts Ti/Au de géométrie contrôlée, que je détaille également dans cette partie.

Dans la deuxième partie, je présente les résultats théoriques et expérimentaux obtenus concernant la supraconductivité de Si :B. Je débute par un résumé des principaux résultats obtenus avant 2009, qui ont permis de dégager les tendances générales de l'évolution de la température critique T_c de Si :B en fonction de la concentration en bore et de l'épaisseur de la couche dopée. La supraconductivité semble alors apparaître au-delà d'une concentration critique, et la T_c est linéaire avec la concentration jusqu'à saturer à environ 0.7K. De même, à concentration égale, la T_c augmente avec l'épaisseur de la couche dopée. Des mesures de la valeur du gap supraconducteur par STM ont également confirmé que Si :B suit la théorie BCS, dans le sens d'un mécanisme d'appariement des paires de Cooper par les phonons. Nous nous sommes donc focalisés dans un premier temps sur une étude fine de l'évolution de T_c en fonction de la concentration, à une épaisseur constante (80nm), et avons mis en évidence une apparition graduelle de la supraconductivité, plutôt qu'un onset brutal. Une partie de ces mesures, réalisées en PPMS à hautes températures, ont permis de mettre en évidence une anomalie en transport électronique, détaillée dans la troisième partie.

Cette étude a ensuite été étendue à plusieurs épaisseurs, de 20 à 220nm.

Des calculs *ab initio* de la valeur du couplage électron-phonon λ_{e-ph} en fonction de la concentration en bore n_B , couplés aux mesures de T_c en fonction de n_B , permettent d'obtenir l'évolution de T_c en fonction de λ_{e-ph} . De même que pour le C :B ([10]), nous montrons que cette évolution de T_c ne suit pas la loi classique de McMillan, mais plutôt une loi de puissance. Dans C :B, cet écart à la loi de McMillan était expliqué par la proximité de la transition métal-isolant, qui coïncide avec l'apparition de la supraconductivité. Ce n'est cependant pas le cas dans Si :B, où il faut des concentrations en porteurs une centaine de fois supérieure à la valeur de la transition métal-isolant pour voir apparaître

la supraconductivité, ce qui invalide l'explication avancée pour C :B.

Une telle évolution de la T_c avec la concentration et l'épaisseur laisse suggérer un comportement typique des matériaux étudiés pour les transitions supraconducteur-isolant (TSI). Je passe donc ensuite brièvement en revue les différentes théories des TSI et montre qu'aucune ne peut décrire correctement nos résultats, avant de présenter un modèle de supraconducteur en deux couches avec des potentiels de couplage électron-phonon différents. Ces deux couches seraient le résultat d'une première couche contrainte par le substrat sous-jacent, puis d'une couche supérieure créée par des dislocations induites par une différence de paramètre de maille entre le substrat de silicium et la couche dopée. Bien qu'il reste encore à prouver l'existence d'une telle couche de dislocations dans notre composé, ce modèle reproduit remarquablement bien nos résultats. De telles dislocations ont de plus déjà été observées dans C :B.

Dans la dernière partie, je décris le comportement anormal en transport électronique de certaines séries de Si :B, observé à haute température dans la gamme de 50 à 100K. Cette anomalie est caractérisée, en mesure de résistivité en fonction de la température, par un minimum autour de 100K, puis par une remontée brusque autour de 50K suivie par un plateau jusqu'à la transition supraconductrice. Ce minimum en résistivité est supprimé lorsqu'un champ magnétique est appliqué.

Ce comportement, anormal pour un métal non magnétique, a justifié son exploration par différentes techniques expérimentales afin de tenter d'en identifier l'origine. Je présente donc les mesures en transport électronique (magnétorésistance et effet Hall) et spectroscopie (Point Contact Spectroscopy et effet tunnel à travers une barrière d'oxyde), que j'ai réalisées à l'Académie Slovaque des Sciences de Košice sur une nouvelle série créée pour l'occasion.

Je présente également les résultats préliminaires de mesures thermoélectriques obtenus par A.Pourret sur un échantillon : les effets Nernst et Seebeck se révèlent également anormaux pour un métal classique. Je présente enfin les différentes tentatives faites pour expliquer l'origine de l'anomalie : transition de phase cristalline à 50K, ou présence d'un élément magnétique. Je montre comment ces deux hypothèses sont invalidées.

Enfin, quelques perspectives sont évoquées en fin de thèse, notamment la poursuite de la caractérisation de l'anomalie par d'autres techniques expérimentales telles que la réflectivité optique avec le dispositif mis en place par F.Lévy-Bertrand (CNRS/Institut Néel), ou encore des jonctions SNS avec des géométries de type SQUID créées par F.Lefloch (CEA/INAC) en cours de mesure.

Par souci de clarté, nous commençons par un récapitulatif de toutes les séries de silicium très fortement dopées fabriquées, avec leurs caractéristiques. Pour les échantillons de Si :B fabriquées au GILD, le nom de la série correspond au jour de fabrication.

Echantillons GILD						
Nom de la série	Durée de fusion (ns)	Energie laser	n_B (at.%)	Anomalie à 100K ?	Contacts	Commentaires
20080131	27	stabilisée	3-12	non	laque argent	Série initiale
	47	stabilisée	1.5-10	non	laque argent	Série initiale
	27 et 47	libre	Pas de SIMS	non	laque argent	Série initiale
20090707	47	stabilisée	2-4.2	oui	laque argent	Première étude épaisseur constante
20091123	47	stabilisée	1.5-3	oui	laque argent	Etude de l'onset de supraconductivité
STM	47	stabilisée		oui	laque argent	Pour mesures au STM
20100916	47	stabilisée	1.5-3	oui	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Ti}/\text{Au}$	Caractérisation de l'anomalie (pas homogène)
20100922	47	stabilisée	1.5-3	oui	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Ti}/\text{Au}$	Caractérisation de l'anomalie
20110721	47+80 80+100	stabilisée	?	non	laque argent	Premier test d'épaisseur
20111019	47	libre	2.5-5	non	Témoin, Ti/Au , $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Ti}/\text{Au}$	Tests influence lithographie
2011215	18	stabilisée	1-12	non	Ti/Au	Séries plus fines
	23		1-12	non	Ti/Au	
	28		1-12	non	Ti/Au	
20120322	38	stabilisée	1-12	non	Ti/Au	Epaisseurs variables
	50		1-12	non	Ti/Au	
	62		1-12	non	Ti/Au	
20120327	80	stabilisée	1-12	non	Ti/Au	Epaisseur variable
	90		0.5-10	non	Ti/Au	
	100		0.5-10	non	Ti/Au	
20120328	71	stabilisée	0.5-10	non	Ti/Au	Séries plus épaisses
	110		0.5-10	non	Ti/Au	
	122		0.5-10	non	Ti/Au	

Echantillons PLIE				
Nom de la série	Type de dopant	Dose préimplantée (at.cm ⁻²)	Gamme de concentrations(at.%)	Supraconducteur
B+	B	2.5 10 ¹⁶	2.2-10	✓
B++	B	5 10 ¹⁶	3.5-10	✓
Si :P	P	2.5 10 ¹⁶	3.5-10	×
Si :As	As	2.5 10 ¹⁶	3.5-10	×
Si :Ga	Ga	2.5 10 ¹⁶	3.5-10	×
Si :Al	Al	2.5 10 ¹⁶	3.5-10	×

Techniques expérimentales

Table des matières

Fabrication des échantillons	5
GILD	5
PLIE	13
Analyse des couches dopées	15
SIMS	15
ATP	22
XRD	25
Mesures aux basses températures	33
Cryogénie	33
PPMS	33
Dilution	33
Techniques de mesure	36
Contacts	36
Influence du nitrure de silicium	38

La première partie de cette thèse est dédiée aux principaux aspects techniques ainsi qu'aux résultats obtenus qui seront utilisés dans le reste de la thèse.

Deux techniques de fabrication ont été identifiées pour réaliser des couches de silicium dopées au-delà de la limite de solubilité ET supraconductrices :

-la technique de Gas Immersion Laser Doping, ou GILD, qui est une technique de dopage cumulative et qui consiste en des cycles répétés de chimisorption de gaz précurseur BCl_3 -fusion-recristallisation à la surface d'un wafer de silicium (001). La fusion par laser permet une dissociation des molécules de BCl_3 ainsi qu'une diffusion du bore plus rapide en phase liquide qu'en phase solide. La recristallisation, ultra rapide, assure un quench des dopants en sites majoritairement substitutionnels jusqu'à un certain nombre de cycle ou la concentration en dopants sature. La concentration en dopants, ici en bore, dépend linéairement du nombre de cycles, ou de coups laser jusqu'à une saturation, tandis que l'épaisseur dopée correspond à l'épaisseur de wafer fondue en surface, et dépend donc du temps de fusion.

-la technique de Pulsed Lased Induced Epitaxy, ou PLIE, qui consiste en une préimplantation de tous les dopants sur un wafer puis à une redistribution homogène sur une certaine épaisseur par des cycles de fusion au laser et recristallisation. La dose initiale préimplantée proche de la surface est donc la même pour tous les échantillons. Les concentrations sont variées en faisant varier l'épaisseur, donc le temps de fusion, d'un échantillon à l'autre.

La technique GILD permet de faire évoluer les paramètres concentration et épaisseur séparément, tandis que pour une même implantation, les deux paramètres épaisseur et concentration sont variés d'un échantillon PLIE à l'autre.

Ces deux méthodes de dopage produisent des couches minces de silicium très fortement dopé, à la surface d'un wafer de silicium.

Différentes méthodes de contrôle et de caractérisation ont été utilisées pour déterminer la concentration en dopants ainsi que la cristallinité des couches.

Les techniques de Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) et Atom Probe Tomography (APT), méthodes invasives sont utilisées pour mesurer la concentration en dopant dans le silicium. Nous montrerons comment la technique SIMS a été adaptée par l'équipe de l'INSA Lyon pour mesurer des concentrations très élevées en bore, jusqu'à 40at.%, et comment ces résultats obtenus sont confirmés par l'APT. Les deux techniques de caractérisation montrent que les échantillons préparés par GILD ou PLIE sont homogènes avec une répartition aléatoire, et aucun précipité ou cluster de bore décelable. Le caractère abrupt de l'interface Si/Si :B sera également montré.

Les mesures de diffraction de rayons X sont quant à elles utilisées pour contrôler la cristallinité des couches dopées ainsi que les contraintes présentes. La présence de dopants déforme le paramètre de maille dans la direction perpendiculaire à l'interface, le plan de la couche restant contraint par le wafer sous-jacent. Ceci se traduit par un pic de diffraction caractéristique pour la couche dopée. Nous montrerons comment la position du pic de la couche par rapport au pic du wafer dépend à une épaisseur donnée de la concentration en bore, et donc comment il est possible d'obtenir une estimation de la concentration sans utiliser de moyen de mesure destructif.

Les échantillons de Si :B ayant une température critique de transition supraconductrice inférieure à 1K, nous présenterons enfin quelques éléments de cryogénie utilisés pendant cette thèse, ainsi que les principes généraux de mesure aux basses températures.

The first part of this thesis is dedicated to the description of the main technical aspect critical used.

Two doping methods were investigated to dope silicon beyond its solubility limit AND to produce superconductive samples :

- the Gas Immersion Laser Doping, or GILD, which consists in a chemisorption of BCl_3 at the surface of a wafer of silicon, and then in a fusion by laser and ultra fast epitaxial recrystallisation to ensure a quench of the dopant in substitutional sites and a crystalline laser. This chemisorption-fusion-recrystallisation cycle is repeated several tens of times. The doping content depends linearly on the number of cycles up to a saturation point, and the thickness of the layer depends on the melting time.

- the Pulsed Laser Induced Epitaxy, or PLIE, which consists in a gaussian pre-implantation of all the necessary dopants into the wafer close to the surface, and then in a series of fusion-recrystallisation cycles to create homogeneously doped layers. The dose implanted is the same throughout the wafer, and the concentration is varied from one sample to another by varying the thickness of the layer, ie the melting time.

It is important to note that, whereas GILD permits to vary independantly the concentration and the thickness, these two critical parameters are linked for PLIE samples : for one wafer implanted with the same dose, the only way to vary the concentration is to vary the thickness of the sample.

Both techniques result in a heavily doped thin epilayer located at the surface of a silicon wafer. The thicknesses are varied between 20 and 200nm, and the surface of one sample is that of the laser beam, ie roughly $2 \times 2 \text{mm}^2$.

Several analysis and characterisation methods were used to obtain complementary informations.

The Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) and Atom Probe Tomography (APT) invasive methods are used to measure the doping content. ATP in particular can rebuilt the 3D position of each atom in the material. We will show how the SIMS method was adapted to measure boron content in silicon at values as high as 40at.%, and how ATP confirms the value obtained by this new method of analysis. Both methods show that the samples created are homogeneous. ATP results not only show that the samples are homogeneous, but also that the boron is randomly distributed throughout the samples, and that no cluster of boron nor precipitates can be measured down to the limit of the instrument. A very sharp interface is also clearly shown in both techniques.

X Ray Diffraction (XRD) measurements are also used to probe the crystallinity of the layers. Dopants in substitutional sites modify the lattice parameter of silicon. The doped layers are (in a first approximation) constrained by the wafer, but in the orthogonal direction, the lattice parameter of the doped layer is slightly different from that of pure silicon, resulting in a different diffraction peak. Measurements performed on the symetric reflections showed that the relative position of the layer's peak is linearly dependant on the boron content at a given thickness up to a critical concentration of saturation. Beyond this concentration, the layer's peak is no longer shifted and the diffracted intensity collapses, indicating that bore and more boron is put in interstitial site, destroying the cristallinity of the doped layer.

Asymetric XRD were also used to probe the constraints in the plane. It was shown that, for a series of samples of the same thickness, the doped layer is constrained for low concentrations. As the boron content is increased, a relaxed layer appears on top of the strained.

For concentration below the saturation limit, comparisons between SIMS and XRD measurements permit to deduce the boron content directly form the relative position of the symetric XRD peak of the doped layer. This provides us with a non invasive method to estimate the boron content of a sample.

Finally, as Si :B epilayers are superconductive below 1K, we will present the cryogenics methods used, a PPMS ^3He and a dilution fridge, and how the samples were measured at low temperatures.

Fabrication des échantillons

GILD

Intérêt technologique du GILD

Les années 1985-2000 ont été témoins d'une course à la miniaturisation des composants électroniques impliquant des contraintes technologiques inaccessibles à l'époque, liées en particulier à la diminution de la taille des transistors et donc des jonctions entre la source et le drain. En effet, plus la jonction est amincie (ultra shallow junction), plus la concentration en dopants doit être importante pour assurer une conduction correcte, jusqu'à devoir dépasser la limite de solubilité. De plus, le profil de concentration doit rester uniforme et être très abrupt à l'interface avec le substrat (1 nm par décade) pour limiter les fuites de courant. En pratique, l'épaisseur et le dopage des jonctions sont limités par le mode de fabrication. Les techniques de dopage classiques impliquent des recuits d'activation électrique trop longs pour éviter la diffusion des dopants dans le substrat et ne permettent pas de dépasser la limite de solubilité du dopant dans le matériau semiconducteur aboutissant plutôt à la formation d'agrégats électriquement inactifs. Des concentrations de l'ordre de 10^{21}cm^{-3} ont néanmoins été obtenues mais avec des taux d'activation inférieurs à 10% empêchant l'utilisation de ces couches à cet effet. Les recuits laser ultra rapides ont apporté une réponse partielle à ce problème en permettant d'obtenir des taux d'activation proche de l'unité.

C'est dans ce contexte technologique que la technique du Gas Immersion Laser Doping (que nous appellerons GILD par la suite), a été développée pour produire des couches répondant aux contraintes technologiques imposées. Dès 1989 et dans un contexte orienté vers le photovoltaïque, F. Foulon, et al. ont été les premiers à doper du silicium au bore à l'aide de pulses laser dans une atmosphère saturée en divers gaz précurseurs (voir [11], [12]), à une concentration maximale obtenue de quelques 10^{20}at.cm^{-3} . En 1999 et dans l'optique de créer des jonctions submicroniques CMOS, J. Boulmer, D. Débarre et al. ont utilisé la technique à l'IEF à Orsay, pour élaborer des couches dopées dans des conditions ultrarapides, bien au-delà de la limite de solubilité du bore dans le silicium ($6 \cdot 10^{20}\text{at.cm}^{-3}$) et sur des épaisseurs allant de 10 à 80 nm comme montré en figure 1 ([13], [14]).

La découverte de la supraconductivité dans le silicium très fortement dopé au bore n'en a été qu'une conséquence inattendue. Elle fait suite à la découverte de la supraconductivité dans le diamant dopé au bore (C:B), et à la nécessité d'avoir un très fort dopage en bore dans le silicium pour tenter d'obtenir la supraconductivité et que seul le dopage laser était en mesure de produire.

Nous allons détailler dans cette partie le procédé de dopage laser et les contrôles préliminaires des couches dopées pour des échantillons de silicium dopés au bore, étudiés pendant cette thèse.

Principe du dopage laser

Le principe du recuit laser du silicium est simple. On utilise un laser en impulsion (durée ≈ 25 ns) et UV pour être au dessus du gap direct du silicium (3.4 eV). L'énergie électromagnétique envoyée sur le silicium est alors absorbée sur une profondeur faible (≈ 7 nm pour 308 nm-4 eV) et convertie en énergie thermique en 10 ps environ. A cause des propriétés thermodynamiques du silicium, cette chaleur diffuse très rapidement en profondeur (plusieurs microns pendant la durée de l'impulsion). Si

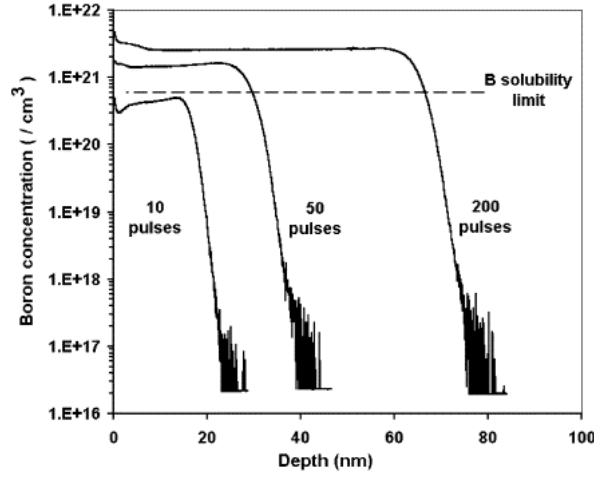


FIG. 1: Profil de concentration pour 3 échantillons à différents nombre de pulses laser. La limite de solubilité, représentée à quelques 10^{21} cm^{-3} , est dépassée dès 10 pulses laser. ([14])

l'énergie est suffisante, le silicium fond en surface puis, à la fin de l'impulsion laser, recristallise par épitaxie à partir du cristal sous-jacent. La rampe en température imposée par le laser est ultra rapide (10^{10} K/s) et les forts gradients de température obtenus (10^7 à 10^{12} K/m) conduisent à des vitesses de cristallisation importantes (2 à 4 m/s). Une impulsion laser beaucoup plus courte, écourtant la diffusion thermique, conduit à une dynamique différente, plus rapide, et une restructuration cristalline défectueuse. Une impulsion laser nettement plus longue aura les défauts des méthodes conventionnelles de recuit en facilitant la diffusion des dopants mais surtout, nécessitera un apport d'énergie considérable à cause de la très grande vitesse de diffusion de la chaleur dans le silicium. Avec des impulsions nanosecondes, le faible budget thermique en jeu permet de ne pas détériorer les éventuelles structures sous-jacentes et de pouvoir intervenir en fin de chaîne de procédés. Du fait du très important gradient thermique, la température maximale supportable à la surface sans la détériorer limite la profondeur fondue maximale accessible. C'est donc une méthode de traitement limitée aux couches nanométriques ($< \approx 300 \text{ nm}$ dans le silicium cristallin).

Le dopage laser consiste à recuire un échantillon avec des dopants introduits avant l'impulsion laser (PLIE, Pulse Laser Induced Epitaxy) ou pendant l'impulsion laser (GILD). Dans les deux cas, lors de la cristallisation, les dopants sont piégés dans le cristal. L'efficacité du procédé dépend du type d'atomes en présence. Le bore possède une grande mobilité dans le silicium liquide et un coefficient de ségrégation proche de 1 lors de la cristallisation qui conduisent à une répartition homogène dans la couche finale. L'efficacité de mise en site de substitution dans le cristal, donc d'activation électrique du dopant, est également proche de l'unité dans le cas du bore dans le silicium. Ces propriétés réunies contribuent à faire du couple Si-B un cas exceptionnel.

La répartition spatiale des atomes de bore est homogène en moyenne mais aléatoire au niveau local. Cette absence de périodicité de répartition des dopants dans un réseau cristallin qui reste régulier est caractéristique du recuit laser. C'est un atout car elle prévient la formation d'agrégats mais elle empêche le traitement de cristaux multi-atomiques ordonnés. C'est également la source de défauts pour la conduction électrique. Point important, la couche dopée se confond avec la couche recuite et l'épaisseur de la couche correspond donc à l'épaisseur fondue. Les dopants en dehors de cette zone restent électriquement inactifs.

Principe du GILD

Le GILD est une technique de dopage cumulatif en phase liquide. Le principe de la technique est décrit dans [14]. Les dopants sont apportés sous forme gazeuse (BCl_3 dans le cas de notre étude) et

sont incorporés seulement pendant la phase de fusion de la surface. Le dopage, décrit en figure 2, se déroule donc de la manière suivante :

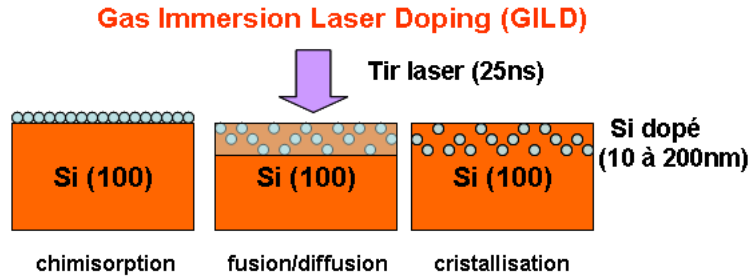


FIG. 2: Principe du Gas Immersion Laser Doping (GILD). A chaque tir laser, de nouveaux atomes sont incorporés et placés dans le cristal. Concentration et épaisseur sont décorréliées

Un wafer de silicium légèrement dopé en phosphore est placé dans une cuve à ultra vide, avec un vide résiduel d'environ 10^{-7} Pa. Une bouffée de gaz précurseur de BCl_3 est envoyée par l'intermédiaire d'une buse à la surface du wafer de manière à saturer tous les sites de chimisorption du wafer.¹ Le pulse laser est déclenché 10ms après l'envoi de gaz précurseur pour éliminer la phase gazeuse par pompage. Le pulse laser fond sur une certaine épaisseur le substrat, ce qui permet une diffusion homogène des dopants dans la phase liquide. La rampe en température, ultra rapide, permet un quench des atomes de bore majoritairement en substitution, et une recristallisation par épitaxie. Le cycle chimisorption-fusion-recristallisation est répété jusqu'à obtenir la concentration en dopants souhaitée. Le temps de fusion, donc la durée du pulse laser, détermine l'épaisseur de la couche dopée, et le nombre de pulses laser détermine le taux de dopage, chaque pulse étant précédé d'une bouffée de gaz précurseur. Temps de fusion et nombre de coups laser sont donc les paramètres cruciaux de notre étude :

<p style="text-align: center;">nombre de coups laser \Leftrightarrow concentration</p> <p style="text-align: center;">temps de fusion \Leftrightarrow épaisseur</p>

L'atout crucial de cette méthode est d'être cumulative. C'est la méthode qui permet actuellement d'atteindre les dopages les plus élevés. Tous les dopants n'étant pas disponibles sous une forme gazeuse adaptée, seuls le bore et le phosphore sont utilisés en pratique.

¹Deux cas extrêmes peuvent être envisagés lors de la chimisorption. La quantité de gaz en jeu est très faible et c'est la phase chimisorbée sur la surface qui est utilisée, la pression résiduelle étant négligeable. Les atomes chimisorbés sont incorporés au début de la fusion. Un avantage est que la quantité de dopant incorporés est limitée par le nombre de sites de chimisorption ce qui assure une très bonne reproductibilité des conditions de dopage sans être dépendant d'une mesure absolue de pression. Il y a, bien entendu, compétition entre désorption et incorporation au moment du tir laser mais en pratique, le taux d'incorporation est tout à fait constant sur la plus grande partie de la gamme d'énergie laser utilisée. Ce n'est pas le cas si la montée en température n'est pas assez rapide c'est-à-dire si l'énergie laser est proche du seuil de fusion auquel cas l'incorporation est moins efficace ; mais cela ne concerne que des épaisseurs traitées inférieures à 20 nm environ. Dans le cas du dopage du silicium par le bore, la dose de dopants incorporés par tir est d'environ $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

A l'opposé du premier cas, une forte pression peut-être utilisée (≈ 100 mbar) et c'est le nombre de chocs de molécules sur la surface pendant la fusion qui va déterminer la quantité de dopants incorporés. Les contraintes expérimentales liées à l'utilisation de grandes quantités d'un gaz très corrosif et toxique font que l'emploi de cette dernière solution reste anecdotique sans être inenvisageable. Dans tous les cas et à chaque tir laser, la dose de dopants incorporés est répartie sur la profondeur de la couche fondue et mise en substitution lors de la cristallisation tout comme les dopants déjà présents auxquels ils ont été mélangés pendant la fusion. Si la profondeur fondue est assez importante, l'homogénéisation de la répartition des dopants peut nécessiter plusieurs tirs laser ([15]).

La vitesse du front de solidification après chaque pulse est également ultra rapide, de l'ordre de 2m/s, ce qui assure un quench des dopants sur les sites de substitution lors de la recristallisation et évite toute formation de clusters de dopants par leur diffusion. La taille de la zone dopée sur le wafer est la taille du faisceau laser, ici de $2 \times 2 \text{ mm}^2$. L'homogénéité spatiale de la densité d'énergie déposée par le laser, contrôlée en amont par une caméra CCD, est montrée dans la figure 3, où on voit qu'elle reste homogène sur la surface du spot, avec une divergence aux bords.

La durée de fusion de la couche dopée est enregistrée à chaque pulse laser en mesurant la réflectivité de la couche en cours de dopage. La durée de fusion doit être maintenue constante sur l'ensemble des pulses laser pour doper à chaque coup sur une même profondeur.

L'ensemble du processus est assez rapide, il suffit de 150 coups laser de 47ns (un peu plus d'une minute) pour doper à environ 4at% en bore sur 80nm d'épaisseur.

Note sur l'importance des atomes parasites : L'ultra vide mis en place pour réaliser les échantillons permet d'éviter toute pollution par incorporation d'atomes étrangers lors de la fusion de la couche. C'est surtout vrai pour le GILD car la pollution est alors amplifiée par le nombre de tirs laser nécessaire pour obtenir le dopage final. De même, l'utilisation de molécules carbonées comme support gazeux d'atomes de dopants aurait conduit à l'incorporation de carbone dans la couche ([16]). L'utilisation de composés chlorés comme vecteur de dopage (BCl_3 , PCl_3) se justifie par le fait que le chlore bien que soluble dans le silicium liquide est rejeté à la surface lors de la cristallisation. Ceci est confirmé par les mesures de sondes atomiques tomographiques présentées plus loin, qui ne détectent pas d'atomes de chlore dans les couches dopées. Les atomes laissés en surface sont éliminés avec quelques tirs laser ([17]). Parallèlement, le chlore réagit avec le silicium de surface au cours d'une réaction de gravure assistée par laser, consommant une demi-monocouche de silicium (0.06 nm) par tir laser. Le bore n'est pas affecté par ce processus ([18]) et la zone dopée est donc légèrement en retrait par rapport à la couche initiale

Conditions expérimentales utilisées : L'enceinte de dopage peut traiter des échantillons allant de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ jusqu'à des tranches de 300mm de silicium.

Le procédé étant lié à un phénomène à seuil (la fusion de la surface) et étant utilisé légèrement au dessus du seuil, la répartition de l'énergie laser doit être très homogène dans la zone traitée pour obtenir des conditions expérimentales uniformes. Le laser utilisé est un laser excimère XeCl ($\lambda=308\text{nm}$) donc de faible cohérence ce qui limite les phénomènes de granularité laser. Son faisceau, spatialement inhomogène, est amélioré après découpage en multiples sous-faisceaux par un dispositif de deux matrices de 121 lentilles chacun. Ces sous-faisceaux sont tous superposés au niveau de l'échantillon. L'homogénéité spatiale de la densité d'énergie ainsi déposée par le laser est contrôlée par un système d'analyse (3)

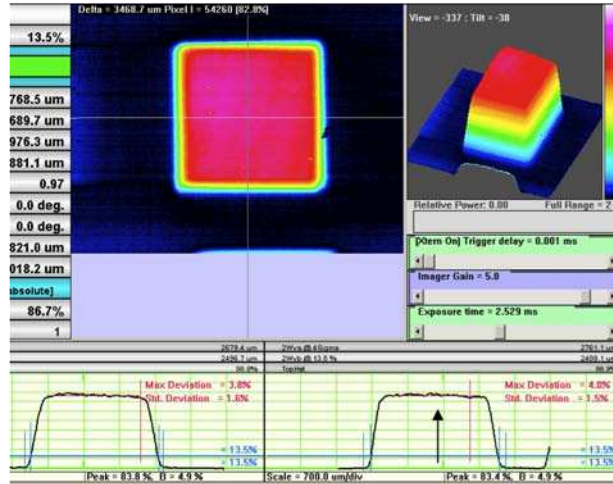


FIG. 3: Répartition spatiale de la densité d'énergie déposée par un pulse laser après passage dans le dispositif optique d'homogénéisation.

L'homogénéité varie entre 1 et 1.5% dans la partie centrale, les bords restant entachés d'un résidu d'aberration sphérique. La taille de la zone traitée est la taille du faisceau laser elle-même limitée par le rapport entre la densité d'énergie nécessaire (jusqu'à 2 J/cm^2) et celle délivrée par le laser (200mJ). Le grandissement optique utilisé permet de disposer d'une surface utile d'environ $2 \times 2 \text{ mm}^2$, ce qui limite donc la surface de nos échantillons.

Contrôle du procédé : réflectivité transitoire.

Les propriétés optiques et thermodynamique de la couche traitée varient avec le dopage. Par exemple, la conductivité thermique d'une couche dopée à 3at.% est divisée par un facteur 4 comparée au silicium pur. Quand le dopage augmente, la couche est ainsi plus absorbante et la chaleur est plus confinée et une même densité laser incidente va engendrer la fusion d'une épaisseur plus importante et une durée de fusion plus longue 1.

Il est alors insuffisant de contrôler le procédé par la seule mesure de l'énergie laser. La fiabilité et la sensibilité d'une telle mesure absolue ne sont pas suffisantes. Qui plus est, les énergies laser nécessaires n'ont rien d'absolu et varient suivant le laser (longueur d'onde, durée d'impulsion) et avec la nature du substrat qui peut modifier les conditions de diffusion de la chaleur apportée par le laser (cas du SOI par exemple).

C'est pourquoi le montage comporte un suivi optique in situ et résolu en temps dont le principe repose sur les différences des valeurs d'indice du silicium, d'une part entre les phases liquide et solide pour distinguer l'apparition de la fusion, d'autre part suivant les différents degrés de dopage pour évaluer le dopage de la couche au cours de l'élaboration. Ces variations sont moins importantes dans le bleu que dans le rouge et le suivi utilise donc un faisceau laser de quelques mW à 675nm avec une résolution temporelle de la mesure d'1ns (4). La figure 5 montre la corrélation entre le dopage d'une couche (résistance carrée) et l'apparition de la fusion (représentée par le changement de réflectivité transitoire) en fonction de la densité d'énergie laser. Clairement le dopage par laser est lié à l'apparition de la fusion. C'est donc ce phénomène qui va servir à normaliser l'énergie laser incidente et à comparer ultérieurement les expériences.

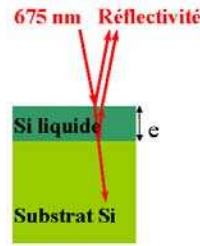


FIG. 4: : Principe de la mesure d'épaisseur et de concentration par réflectivité optique.

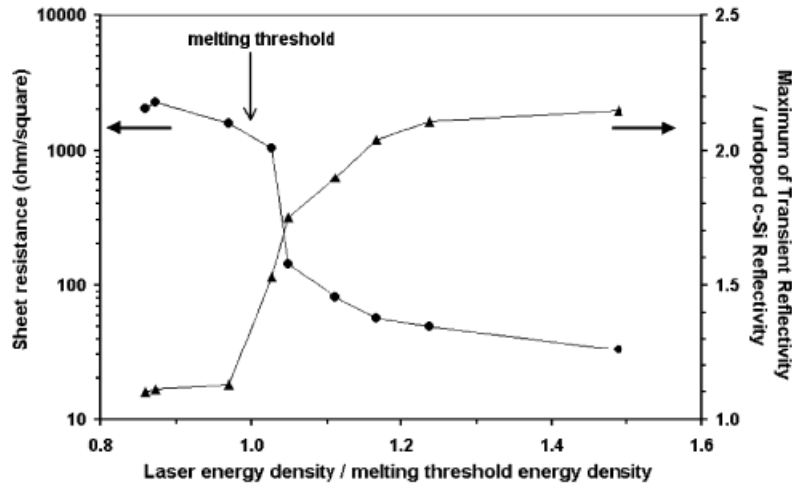


FIG. 5: Corrélation entre la résistance de la couche dopée par GILD et la réflectivité à 675 nm en fonction de la densité d'énergie du laser après 50 tirs laser. L'introduction des dopants est liée à l'apparition de la fusion qui sert donc de repère en énergie.

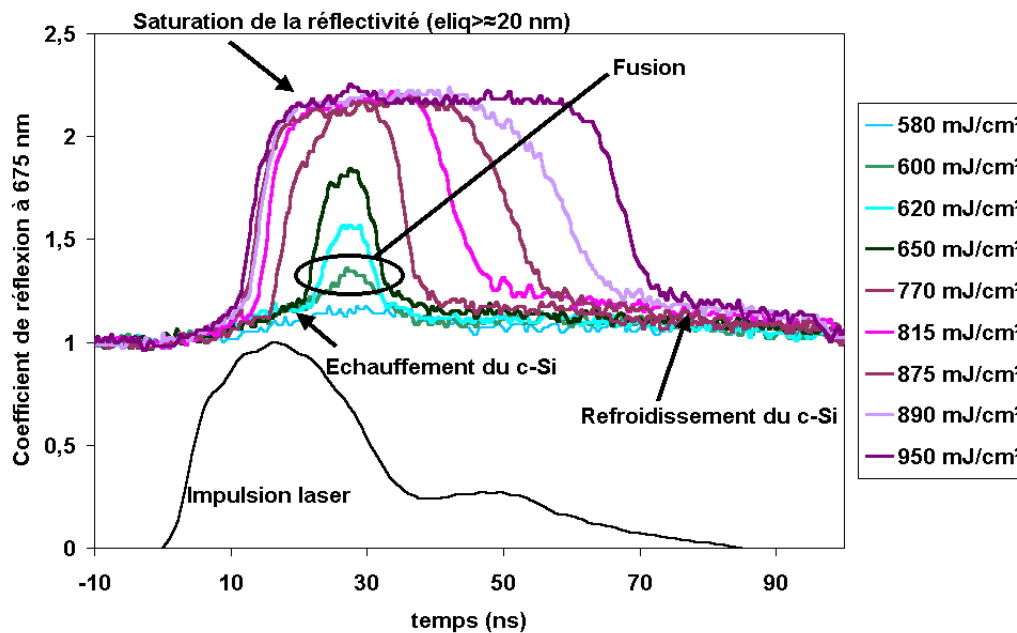


FIG. 6: Courbes de réflectivité transitoire à 675 nm pour différentes énergies laser. L'amplitude réfléchie sature pour une épaisseur fondue supérieure à 20 nm. C'est la durée de fusion qui sert pour la mesure indirecte de l'épaisseur fondue.

Malheureusement, l'absorption optique dans la couche liquide est telle que cette mesure directe par interférence est limitée à 20 nm environ (6). Au-delà, c'est la durée de la fusion qui indirectement va permettre d'évaluer cette épaisseur. Le cas du bore dans le silicium est encore un cas particulier car la relation entre durée de fusion et profondeur fondue ne varie pas, en première approximation, avec le dopage. Cette propriété se révèle fort utile pour contrôler l'épaisseur de la couche traitée quel que soit le dopage (7).

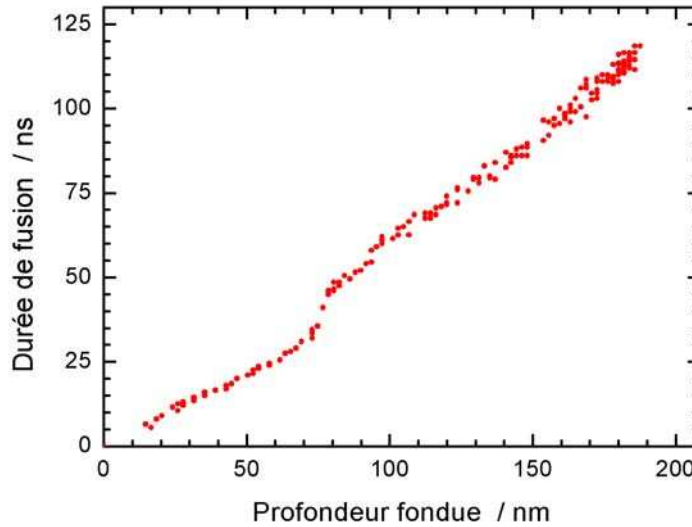


FIG. 7: : *Durée de fusion en fonction de la profondeur fondue. La corrélation est indépendante du dopage en première approximation. Les données des expériences GILD sont étalonnées avec des données du SIMS.*

A noter également que la réflectivité des couches dopées et recristallisées, est modifiée par rapport à la valeur du silicium pur à cause du changement de réfraction de la couche en fonction du dopage. Ce point a été utilisé dans le passé pour contrôler le dopage et la profondeur traitée lors des études exploratoires.

Libre ou stabilisé

On a vu qu'à densité laser constante, l'épaisseur de la couche dopée augmente avec le nombre de tirs. Ceci implique de devoir contrôler la durée de fusion au cours de l'élaboration des échantillons afin de rester à épaisseur constante, ce qui est réalisé en réajustant la densité d'énergie du laser au cours du dopage. La figure 8 montre pour un échantillon dit "libre", c'est à dire à énergie constante (en violet), l'évolution de la durée de fusion (en bleu) avec le nombre de coups. La durée de fusion est pour cet échantillon multipliée par trois entre le premier tir et le 300ème, et l'épaisseur de la couche dopée passe ainsi de 30 à 90nm. A l'inverse, la figure 9 montre l'élaboration d'un échantillon à durée de fusion constante, obtenu en diminuant au cours du temps la densité d'énergie apportée.

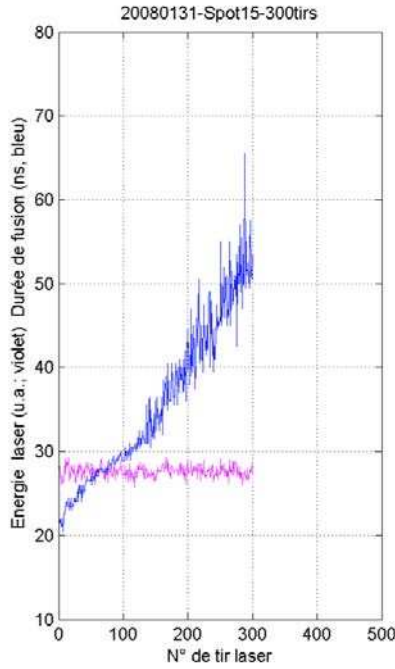


FIG. 8: La densité d'énergie laser est constante au cours du traitement. La durée de fusion augmente avec le dopage / le nombre de tirs laser : technique dite "libre". La réflectivité de la couche dopée permet de suivre l'évolution du dopage

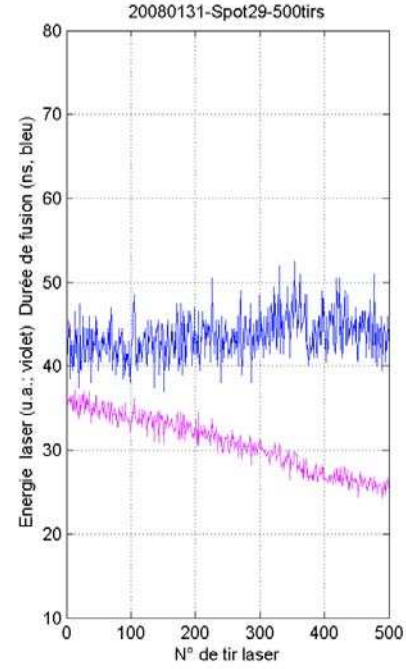


FIG. 9: La durée de fusion est maintenue constante en diminuant la densité d'énergie laser au fur et à mesure du dopage : technique dite "stabilisée". La réflectivité de la couche dopée ne suit pas la même évolution que dans le cas de la technique "libre".

Au cours de la réalisation des couches, la réflectivité transitoire est systématiquement mesurée et enregistrée. Le suivi en temps réel est important pour distinguer des cas aberrants comme un tir laser isolé trop puissant provoquant une dilution des dopants sur une épaisseur plus importante que prévue. La cadence de tir est ainsi volontairement limitée à 2Hz.

Conclusion

Le GILD permet de réaliser de manière contrôlée et reproductible des couches de silicium très fortement dopées au bore, au-delà de la limite de solubilité comme nous le verrons dans la partie suivante dédiée aux mesures de concentrations par SIMS. Cette technique permet de maîtriser finement le dopage aussi bien que l'épaisseur.

PLIE

La première méthode de dopage hors équilibre expérimentée pour doper du silicium en bore au-delà de la limite de solubilité est le GILD, décrit dans le chapitre précédent et comme on l'a vu basé sur un cycle répété de chimisorption-fusion-recristallisation à l'aide de pulses laser. Ces cycles permettent un dopage hors équilibre, la recristallisation se faisant plus rapidement que la vitesse de diffusion des dopants dans le silicium solide.

Cette étape hors équilibre est également cruciale dans le cas d'un dopage par pré-implantation suivi d'un recuit laser, le Pulsed Laser Induced Epitaxy, que nous nommerons PLIE par la suite. Le PLIE est contraint par la versatilité spatiale, chimique et énergétique de l'implantation d'ions. Plus compatible avec les technologies existantes du silicium que le GILD, le PLIE du silicium très fortement dopé, à basse énergie a déjà été proposée par exemple dans [19] comme alternative pour fabriquer les sources (émetteur) et drain (collecteur) très fortement conducteurs des transistors CMOS avancés.

Ces deux techniques de dopage laser, GILD et PLIE, permettent d'assurer un dopage au-delà de la limite de solubilité, mais dépendent fortement de l'énergie déposée par le laser, qui donne l'épaisseur de wafer fondue, donc de la couche dopée. Nous avons vu que le GILD est une technique de dopage cumulative dont le nombre de cycle de chimisorption-fusion-recristallisation détermine directement le nombre de dopants incorporés dans la couche. Dans le cas du PLIE, c'est la dose d'implantation initiale qui détermine donc la gamme de concentration atteignable, le recuit laser ne servant ici qu'à redistribuer les dopants sur une certaine épaisseur et à recristalliser l'épaisseur dopée, endommagée par la préimplantation (voir schéma 10)

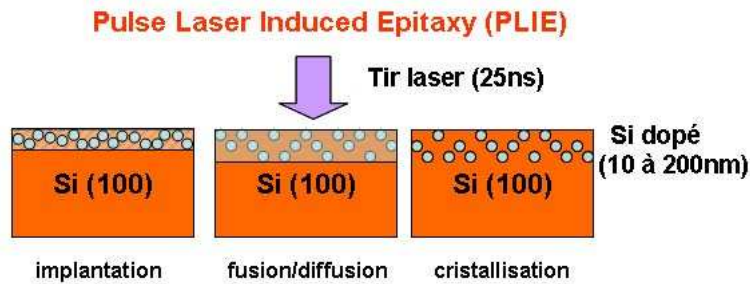


FIG. 10: *Principe du Pulse Laser Induced Epitaxy (PLIE). En théorie, un seul tir laser suffit à placer dans le cristal les atomes préalablement introduits en quantité donnée. L'épaisseur traitée détermine la concentration finale.*

Conditions d'implantation

L'objectif de la première tentative de dopage par PLIE, en 2008, était de créer des couches de silicium très fortement dopées à partir d'une implantation suivie d'une recristallisation par fusion laser. Les conditions nécessaires initialement déterminées étaient que le silicium implanté, après recuit laser, devait être dopé au-delà de la limite de solubilité de $2 \cdot 10^{20} \text{at.cm}^{-3}$. Il doit être également électriquement actif et cristallin. Pour assurer une bonne épitaxie, et donc cristallinité, les défauts doivent être minimisés au niveau de l'interface Si :B/Si. Afin de limiter les défauts à l'interface, le critère d'une concentration de l'ordre de $10^{18} \text{at.cm}^{-3}$ d'ions implantés à 50nm a été choisi. Les dopants doivent donc être implantés le plus près possible de la surface, mais à une profondeur suffisante pour permettre une caractérisation au SIMS (qui n'est pas sensible aux 5nm de surface).

Des simulations avec le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) ont été réalisées afin de déterminer les conditions d'implantation (énergie et angle du faisceau par rapport à la surface du substrat) pour chaque type de dopant pour répondre aux conditions fixées ci-dessus.

Implantation de bore

Des wafers de silicium très faiblement dopés en phosphore, de résistivité à température ambiante de $45\Omega\cdot\text{cm}$ et d'orientation (001), ont été préimplantés avec des ions B. Une énergie d'implantation de 3keV a été choisie de manière à assurer une distribution de dopants la plus proche possible de la surface (typiquement 10nm) et donc de minimiser le nombre de défauts liés à l'implantation au delà de 50nm, pour garantir une bonne recristallisation pour des profondeurs de fusion de 50nm ou plus. Deux doses ont été préimplantées sur deux wafer : $2.5 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$ (que l'on note B+) et $5 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$ (notée B++) correspondant respectivement à une concentration en bore de 10 et 20 at% pour une épaisseur fusion de 50nm. Le recuit laser du PLIE a été réalisé avec le même dispositif que le GILD. Les différentes énergies du laser, ainsi que les temps de fusion correspondant, sont listés dans le tableau ci-dessous pour les échantillons B+, avec les épaisseurs et concentrations mesurées au SIMS. On remarque que les doses réellement implantées et mesurées au SIMS sont systématiquement inférieures à la dose souhaitée de $2.5 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$. Cet effet a été constaté sur les échantillons B++, et on en ignore pour le moment la cause.

E_L mJ/cm ²	t_m ns	d_m nm	c_B at.%	Dose $\times 10^{16} \text{ at/cm}^2$
600	19	10	12	1.56
720	29	20	9	1.48
880	40	35	4.4	1.39
950	50	70	3.6	1.33
1000	60	85	3.0	1.47
1060	67	100	2.7	1.36
1250	85	140	2.2	1.12

Implantation d'autres dopants

Afin de tester à la fois la taille du dopant, et le type de dopage (électrons ou trous), une série d'échantillons de silicium à dopants variables a été réalisée par la technique PLIE : des échantillons dopés trous avec du gallium et de l'aluminium, et des échantillons dopés électrons avec du phosphore et de l'arsenic. La dose implantée est la même pour tous les types de dopant, $2.5 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$. L'énergie d'implantation utilisée est d'environ 9keV pour les ions Al et P, et environ 20keV pour Ga et As. A noter également que seuls le bore et le gallium présentent deux isotopes, élément crucial pour déterminer la concentration des couches dopées comme nous le détaillerons dans la partie dédiée au SIMS.

Analyse des couches dopées

SIMS

Introduction/Historique

L'histoire du SIMS commence avec la première pulvérisation ionique en 1910 par J.J. Thomson avec son expérience "Kanalstrahlen", dans laquelle un faisceau cathodique vient frapper une plaque métallique, qui réémet des rayons secondaires majoritairement neutres, avec une petite fraction qui porte une charge positive.

Dans les années 1940, suite à l'amélioration technologique des pompes à vide, le premier prototype de SIMS fut mis au point à l'université de Vienne, par Herzog et Viehböck (1949). Deux instruments furent ensuite développés simultanément, le premier instrument commercial est développé aux Etats-Unis, à Bedford, Massachusetts, et fut financé par la NASA, pour analyser des roches lunaires. Le deuxième instrument fut développé à l'Université Paris-Sud à Orsay, par R.Castaing. Ces instruments étaient basés sur un faisceau primaire d'argon, avec un spectromètre de masse.

Dans les années 70, A. Benninghoven a introduit le principe de SIMS statique avec un faisceau d'ions primaire très faible pour analyser des surfaces, avec moins de 1at.% de la première couche nécessaire pour analyser la surface. Par la suite, les développements principaux ont consisté à améliorer la qualité du vide, à introduire différents types de faisceaux primaires, à utiliser un quadropôle magnétique au lieu d'un dipôle magnétique, à introduire la méthode temps-de-vol...

Principe

Le principe du SIMS, schématisé en figures 11 est de bombarder la surface du matériau dopé à analyser avec un faisceau d'ions, et collecter les ions éjectés avec un spectromètre de masse pour différencier les ions reçus et reconstruire le profil de concentration du matériau.

Il existe différentes manières de reconstituer le profil de concentration en fonction du signal reçu, différentes selon le taux de dopage du matériau à analyser. Pour des faibles dopages, sous 1at.%, on parle de régime dilué pour lequel la technique conventionnelle de RSF est utilisée (Relative Sensitivity Factor).

Au-delà de 1at.%, on parle de régime concentré pour lequel la méthode de RSF devient difficilement applicable à cause d'effets de matrice. En effet, il a été expliqué par [20] qu'au delà d'une certaine concentration, il est possible que l'intensité du signal reçue sur le détecteur n'est plus linéaire par rapport à la concentration en dopant. La probabilité d'ionisation, le rendement de pulvérisation (sputtering yield) et parfois le facteur de transmission du détecteur peuvent dépendre, de manière inconnue, de la concentration.

Pour contourner ce problème, l'équipe de l'INSA de Lyon a donc mis au point une technique de mesure de dopants à très forte concentration, basée sur une comparaison des intensités relative des isotopes du dopants : la méthode ICM : Isotopic Comparative Method, pour quantifier au SIMS la concentration en bore dans le silicium, jusqu'à 40at.%.

Leurs principales conclusions sur cette méthode sont que les effets de matrice sont au final suffisamment faibles et la modification des rendements ioniques à plus forte concentration augmente linéairement et de manière calibrée par rapport au régime dilué, pour pouvoir déterminer et appliquer une version étendue de la méthode utilisée dans le régime dilué. Ils ont donc défini une nouvelle méthode pour déterminer la concentration de bore dans le silicium : l'Extended Relative Sensitivity Factor method.

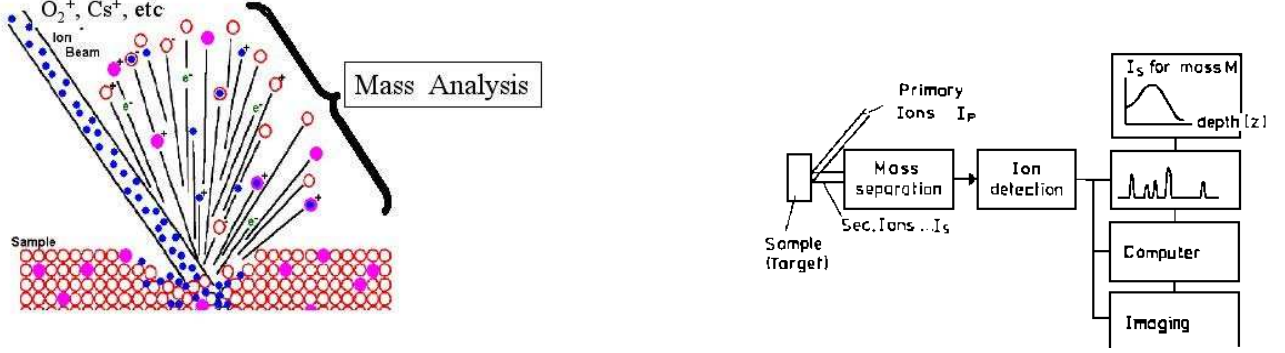


FIG. 11: Schémas de principe du SIMS ([20])

RSF : méthode de Relative Sensitivity Factor

Le principe de RSF repose sur la comparaison entre les courants ioniques mesurés pour des atomes de la matrice et les dopants. L'équation de base de la méthode RSF est la suivante :

$$\begin{aligned}
 c_D &= RSF_D \frac{I_{DCM}}{I_M} \\
 &= RSF \frac{I_D}{I_M}
 \end{aligned} \tag{1}$$

où :

- RSF_D , adimensionnel, est le Relative Sensitivity Factor pour le dopant D, relatif à la matrice M
- RSF est donné par $RSF_D * c_M$, porte les unités d'une concentration
- I_D est l'intensité mesurée pour le dopant D
- I_M est l'intensité mesurée pour les ions de la matrice M
- c_M est la concentration de la matrice M

En régime dilué, pour des concentrations en dopant inférieures à 1at%, le RSF est un coefficient constant, propre à chaque dopant dans une matrice donnée. Le RSF_D est déterminé indépendamment, en mesurant au SIMS des échantillons pré-implantés avec une dose connue. Pour ces échantillons, la

concentration moyenne est donnée par :

$$c_D = \frac{Dose}{Epaisseur} \quad (2)$$

Le RSF de ce dopant, dans la matrice implantée (par exemple implantation de bore dans du silicium), est défini par :

$$\begin{aligned} RSF_D &= \frac{\frac{I(A)}{c(A)}}{\frac{I(M)}{c(M)}} \\ &= \frac{S_p(A)}{S_p(M)} \\ &= \text{constante en régime dilué} \end{aligned} \quad (3)$$

Les S_p sont les facteurs de sensibilité de chaque composant, et représentent essentiellement une mesure de la transmission de l'instrument. Les RSF doivent donc être mesurés au préalable avec le même instrument que celui utilisé pour mesurer des échantillons de concentration inconnue, et dans les mêmes conditions expérimentales (même angle d'incidence du faisceau d'ions primaires, mêmes ions de même énergie, même surface bombardée). Dans le cas du silicium dopé au bore, pour un échantillon uniformément dopé avec une concentration de bore $c(B)=0.302\text{at.}\% = 1.5 \times 10^{20} \text{at.cm}^{-3}$, l'équipe de Lyon a mesuré un $RBS_{B+/Si+}$ d'environ 0.5, ce qui indique pour le bore une sensibilité au SIMS deux fois moins importante que celle du silicium.

Effets de matrice

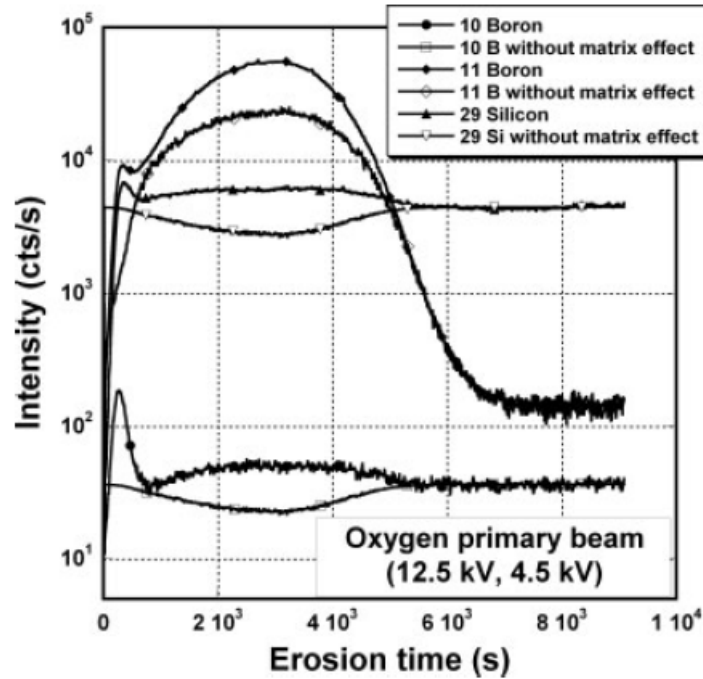


FIG. 12: Graphe SIMS de l'intensité mesurée et corrigée de 10B, 11B et 29Si et en fonction du temps d'érosion

La méthode de RSF permet donc de déterminer des concentrations en dopant inférieures à 1at.%, cependant, comme nous le verrons par la suite, les échantillons de Si :B deviennent supraconducteurs seulement *au-delà* de 1at.%. Comme nous l'avons expliqué précédemment, dans ce régime dit concentré,

des effets de matrice peuvent apparaître, c'est à dire des non linéarités entre les intensités détectées et les concentrations réelles présentes dans l'échantillon.

La figure 12 issue de [21] est un exemple d'effet de matrice pour un échantillon de Si :B dopé de manière homogène à environ 40at.%. Elle présente deux types de profil : les profils de concentration du bore et du silicium, avec et sans effets de matrice après correction que nous expliquons dans le paragraphe suivant. On remarque pour ces deux éléments un effet de matrice positif, c'est à dire une intensité détectée plus grande que ce qu'elle devrait être réellement.

Les origines des effets de matrice sont multiples, et bien décrites dans la section 5.2.6.2 de [20]. Ils peuvent être dus aussi bien à l'implantation des ions primaires dans la matrice, qu'à l'effet de ces ions primaires sur les espèces présentes dans la matrice. Par exemple, un faisceau d' O^+ augmente le rendement ionique des ions positifs, tandis qu'un faisceau de Cs^- augmente le rendement ionique des ions négatifs (effets de matrice positifs). De même, de manière triviale, un changement de composition de la matrice va générer également des effets de matrice. C'est le cas du passage de SiO_2 à Si, qui résulte en une perte d'intensité de moitié. C'est pour cette raison que pour nos échantillons de Si :B, les 5 à 10nm de surface ne sont pas analysable au SIMS et que les profils de concentration présentent dans cette zone un pic.

Au vu de ces effets de matrice, il a donc été nécessaire de développer une méthode d'analyse des intensités du régime concentré, l'Isotopic Comparative Method.

ICM Isotopic Comparative Method

Comme son nom l'indique, cette méthode, décrite dans [21], [22], puis [23] repose sur la comparaison des intensités de deux isotopes présents dans une matrice, elle permet dans notre cas de déterminer des concentrations de bore dans le silicium jusqu'à 40at.%. Les isotopes du bore ^{10}B et ^{11}B , d'abondances naturelles relatives $^{11}B/^{10}B = 3.9$ sont utilisés de la manière suivante : Un substrat de silicium est dopé en bore de manière homogène, dans le régime dilué. La concentration des deux isotopes est déterminée par la méthode RSF. Ce même substrat est ensuite dopé en ^{11}B uniquement, à une concentration proche de 20at.%. Le substrat est ensuite analysé au SIMS, l'isotope ^{10}B servant de traceur pour évaluer les effets de matrice dûs aux ^{11}B .

Comme le montre la figure 13 issue de [21], la principale conclusion de cette étude est que les effets de matrice ont la même dépendance linéaire dans le silicium très fortement dopé au bore pour les ions B^+ et Si^+ sous faisceau primaire d' O^+ . Ceci est cohérent avec un potentiel d'ionisation comparable pour les deux ions (8.15ev pour Si, et 8.30ev pour B). De plus, sous flux additionnel d'oxygène à la surface de l'échantillon (figure 13 graphes b et d), les rendements ioniques sont quasi similaires et ont de très faibles variations jusqu'à 25at.%. De manière plus surprenante, sous faisceau d'argon, le silicium ne montre pas d'effet de matrice, contrairement au bore qui en présente un au-dessus de 10at.%.

ERSF : méthode de Extended Relative Sensitivity Factor

Des effets de matrice similaires entre ^{29}Si et ^{11}B permettent donc d'étendre la méthode RSF du régime dilué au régime concentré, moyennant une correction. La concentration en bore peut s'écrire de la manière suivante ([21]) :

$$c_B = \underbrace{\frac{1}{RSF_{B/Si}} \frac{I_B}{I_{Si}}}_{\text{régime dilué}} \underbrace{\left[\frac{1}{1 + \frac{1}{RSF_{B/Si}} \frac{I_B}{I_{Si}}} \right]}_{\text{facteur correctif}} \quad (4)$$

directement en fonction des intensités mesurées, avec le $RSF_{B/Si}$ identique au régime dilué, déterminé à partir d'un échantillon étalon calibré au SIMS par la méthode RSF.

Des échantillons de silicium très fortement dopés au bore (jusqu'à 40at.%), dans le régime concentré, peuvent donc être quantifiés au SIMS par une méthode RSF étendue.

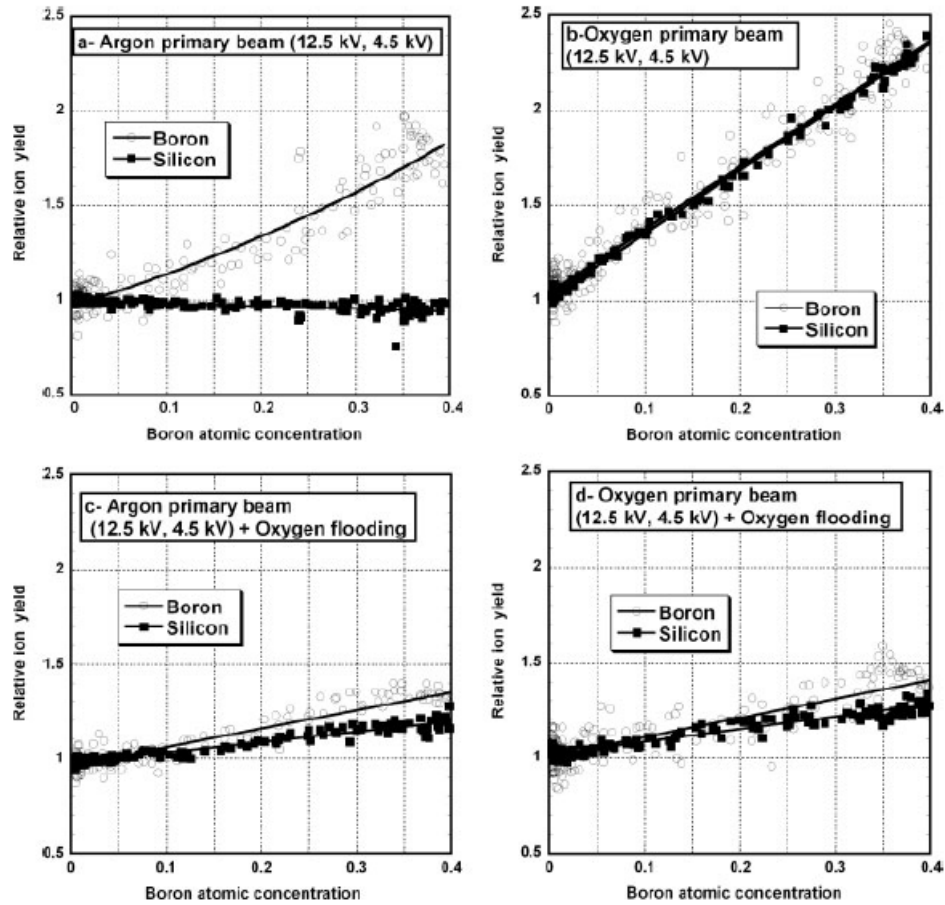


FIG. 13: Influence du type de faisceau primaire et du flux d'oxygène sur les effets de matrice du bore et du silicium

Instrument

L'instrument utilisé pour réaliser les profils SIMS est un CAMECA IMS4F. Il comprend deux sources d'ions pour le faisceau incident primaire : une source de césium, et un duoplasmatron pour la production d'ions O_2^+ , Ar^+ ou O^- . Pour la quantification des échantillons de Si :B, un faisceau primaire d' O_2^+ est utilisé, d'énergie 4keV et d'incidence par rapport à la surface de l'échantillon de $46,8^\circ$.

Ce faisceau d'ions primaire est focalisé sur l'échantillon par la colonne primaire au moyen de trois lentilles électrostatiques et de diaphragmes contrôlés par ordinateur. Le faisceau d'ions secondaires émis par l'échantillon est lui dirigé dans la colonne secondaire, qui à l'aide de lentilles électrostatiques est focalisé puis dirigé dans un spectromètre de masse. Celui-ci sépare spatialement des ions à rapport masse/charge différents. Ces ions différenciés sont en suite dirigés vers un électromultiplicateur et un détecteur à coupe de Faraday, pour enregistrer l'intensité du faisceau secondaire émis, ou vers un écran pour visionner directement une image stigmatique de la surface. Tout le dispositif est placé sous ultra-vide. Les données enregistrées sont les intensités des différents faisceaux d'ions secondaires provenant de $^{29}Si^+$, $^{11}B^+$ et $^{10}B^+$, en fonction du temps.

Après analyse, la profondeur du cratère est mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique Tencor Pro. On obtient après analyse des courbes comme montrées en figure 15. La valeur de l'épaisseur, prise

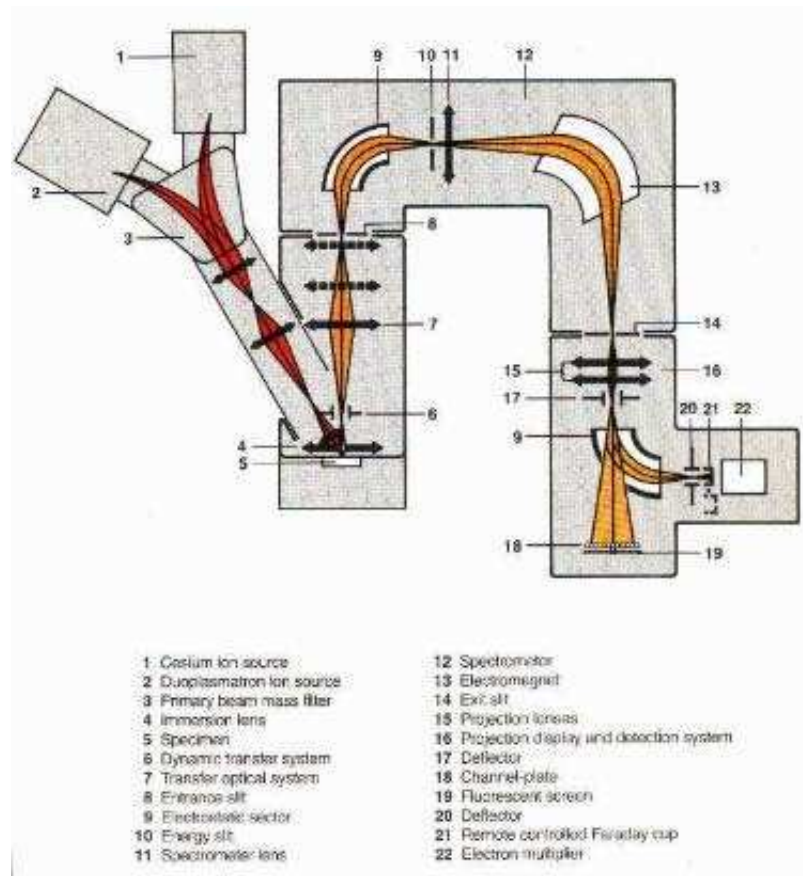


FIG. 14: Schémas de principe du CAMECA IMS4F

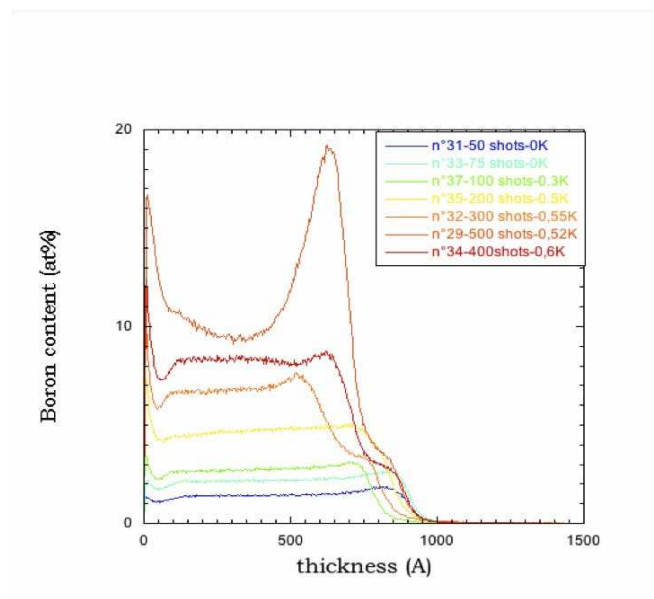


FIG. 15: Profil de concentration en bore sur une série d'échantillons Si :B

au milieu de l'interface, est donnée à environ 10% près. Le SIMS permet donc de confirmer que les procédés GILD et PLIE permettent de doper au-delà de la limite de solubilité, de manière homogène sur une certaine épaisseur. Des analyse au SIMS ont été également menées sur des échantillons de concentration comparable de deux séries GILD fabriquées à quelques mois d'intervalle (figure 16). Les deux échantillons présentent la même allure de profil de concentration, et la même interface abrupte.

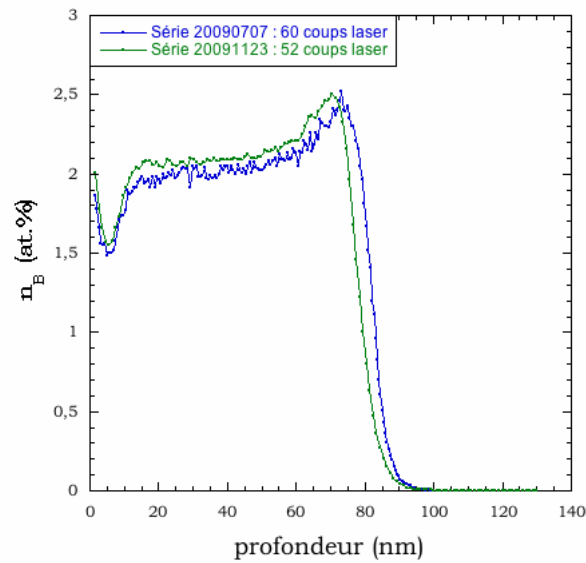


FIG. 16:

Le SIMS permet de montrer également que le procédé SIMS est reproductible.

Conclusion

Après une étude approfondie des effets de matrice, et une extension de la méthode traditionnelle RSF aux plus grandes concentration, le SIMS permet à présent d'obtenir des profils de concentration pour les alliages de silicium très fortement dopés au bore, au-delà de la limite de solubilité et jusqu'à 40at.%.

ATP

La technique de sonde atomique tomographique (en anglais Atom Probe Tomography (APT)) est une technique destructive qui permet de réaliser le profil de composition d'un matériau et ainsi d'obtenir la localisation spatiale en 3D de chaque élément.

Principe de l'ATP

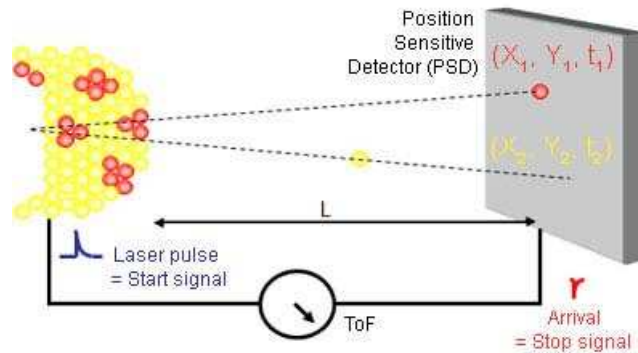


FIG. 17: Schéma de principe de l'ATP (site internet constructeur)

L'historique de la mise au point de la technique de l'APT est décrite dans [24].

Avant toute analyse, le matériau d'étude est taillé en pointe pour faciliter l'évaporation des atomes. Une des méthodes utilisée est la technique de lift-out, qui consiste après un nettoyage au HF dilué, en un dépôt de 100nm de nickel, puis à l'application d'un faisceau d'ions Ga⁺ focalisés pour tailler des pointes de rayon inférieur à 100nm.

La pointée ainsi taillée est placée dans une chambre sous vide (la pression résiduelle est inférieure à 10^{-11} mbar), refroidie à 50K et portée à une forte différence de potentiel DC (5-20 kV). Le faible rayon de la pointe ainsi que la forte tension appliquée produisent un très fort champ électrostatique à la surface de la pointe (quelques dizaines de V/nm), légèrement inférieur au point d'évaporation des atomes. Sous l'influence d'un pulse de tension ou d'un pulse laser, quelques atomes sont évaporés de la surface par effet de champ et projetés sur un détecteur sensible en position (Position Sensitive Detector, ou PSD). Le temps de vol d'un ion est déterminé par le temps entre le pulse laser et l'arrivée sur le détecteur. Un schéma de principe est montré en figure 17. Une explication détaillée de la reconstruction en 3D d'une pointe peut être retrouvée dans la référence [25].

Résultats obtenus sur Si :B

K.Houmada et al. [26] ont réalisé des analyses d'ATP avec laser à pulses à picosecondes pour une reconstruction 3D du profil de concentration de 4 couches de Si :B très fortement dopées : 2 couches GILD identiques de 47ns et 500 coups laser, et 2 couches PLIE préimplantées à 2.5at.% avec un recuit de 10 coups laser de 29 et 67ns. La résolution spatiale obtenue est de l'ordre du nanomètre. Les analyses ont été menées à une température de 50K, à une fréquence de répétition du pulse laser de 100kHz, une énergie de 0.7nJ par pulse, un taux d'évaporation de 0.01 ion par pulse et une pression résiduelle inférieure à 10^{-11} mbar. La limite de détection de l'appareil est de 5×10^{18} at.cm⁻³

Pour les échantillons GILD, quatre pointes faites à partir de deux échantillons identiques ont été analysées. Des résultats similaires ont été obtenus pour chaque pointe mesurée. En figure 18, on montre la reconstruction 3D des résultats obtenus dans un volume de 60x60x200 nm³. Étant donnée la grande efficacité de capture des ions, seuls 10% (1%) des atomes de bore (silicium) sont représentés en rouge (gris). Une interface abrupte est clairement visible, confirmant les résultats du SIMS.

Des résultats similaires sont obtenus pour les couches PLIE, dont l'échantillon à 29ns est montré en

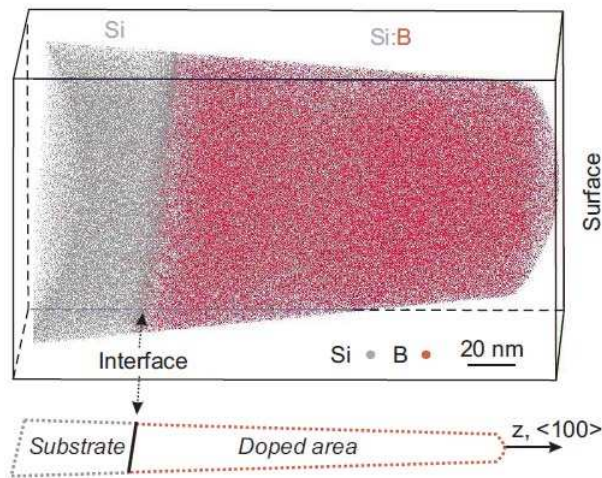


FIG. 18: Volume de $60 \times 60 \times 200 \text{ nm}^3$ reconstruit d'une couche de Si :B GILD très fortement dopée analysée par ATP. Chaque point correspond à un atome. Seulement 1% (10%) des atomes détectés de silicium (bore) sont représentés. Une interface très abrupte entre les régions dopées et non dopées est clairement visible. ([26])

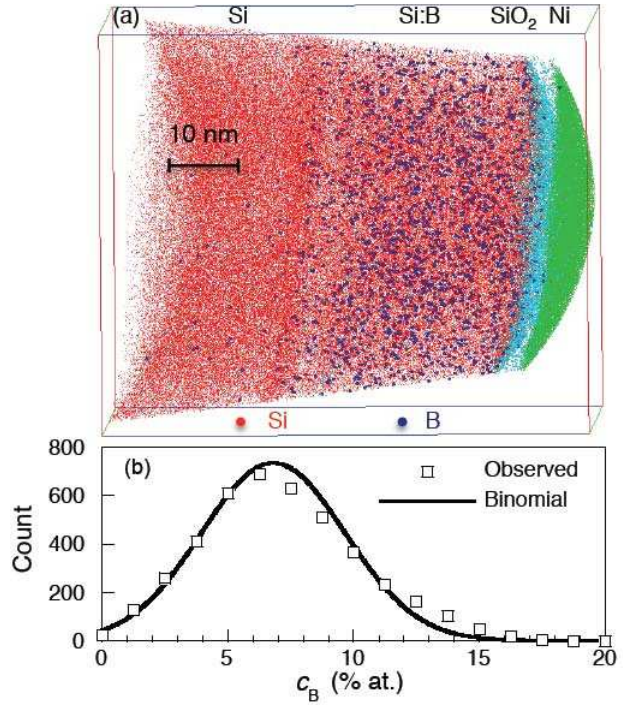


FIG. 19: (a) Volume de $60 \times 60 \times 50 \text{ nm}^3$ reconstruit de la couche de Si :B PLIE 29ns très fortement dopée analysée par ATP. Chaque point correspond à un atome. (b) Distribution en bore observée (carrés) dans un ensemble de 200 atomes située dans un volume de $30 \times 30 \times 10 \text{ nm}^3$, comparée à une distribution binômiale (ligne noire) ([27])

figure 19. En haut, la reconstruction 3D sur un volume de $30 \times 30 \times 10 \text{ nm}^3$, où l'on voit apparaître également l'oxyde de silicium en surface, ainsi que le nickel déposé pour tailler la couche en pointe. Pour les deux méthodes de fabrication, pas de précipité de bore, ou de cluster, n'est visible, bien que d'autres tests complémentaires (méthode du premier voisin, routine d'identification de cluster, etc.) aient été appliqués à différentes régions d'analyse des pointes.

Pour les échantillons GILD, un profil de distribution de la concentration en bore, perpendiculairement à la couche (axe z) est montré en rouge en figure 20 (a). Ce profil de concentration est calculé en intégrant les données 3D sur un volume cylindrique de 10nm de rayon (montré dans l'insert). Les données obtenues par le SIMS sur un échantillon identique sont représentées en bleu. Pour les deux méthodes d'analyse, deux plateaux de concentration 10at.% (zone 1) et 8at.% (zone 2) sont observés, caractéristique des échantillons à fort nombre de coups. Pour étudier la dispersion de la concentration en bore, des ensembles d'atomes ont été extraits d'un volume de $30 \times 30 \times 10 \text{ nm}^3$. Les nombres d'atomes extraits par ensemble ont été variés de 300 à 50. En figures 19(b) et 20(b), un histogramme de concentration en bore obtenue est tracé pour un ensemble de 200 atomes, comparé à la distribution Gaussienne tracée en ligne noire. Pour tous les nombres d'atomes testés, une distribution Gaussienne a été retrouvée, ce qui confirme une distribution aléatoire du bore dans la couche dopée.

A partir de la reconstruction 3D, des cartographies 2D de la fluctuation de la concentration dans les plans (x,z) et (x,y) (les axes sont montrés en figure 21(a)) sont extraites. La figure 21(a) en haut montre les différentes coupes réalisées. En bas, la cartographie de la concentration en bore dans le plan

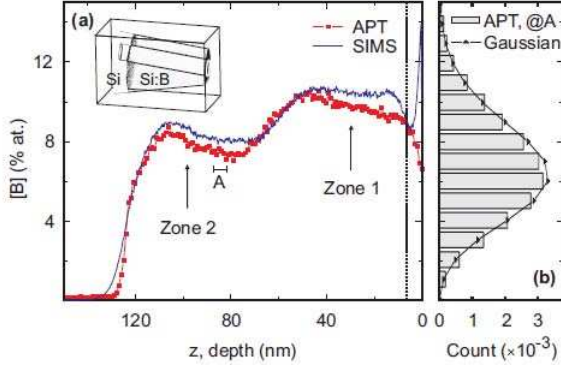


FIG. 20: (a) Profil de distribution 1D de bore (en rouge) calculé en intégrant les données de la figure 18 sur un volume cylindrique de 10nm de rayon (voir insert) La ligne bleue correspond à la mesure SIMS obtenue sur un échantillon identique. La ligne verticale délimite la zone sujette aux effets de surface. (b) Histogramme de la concentration en bore pour un ensemble de 200 atomes en position A (volume de $30 \times 30 \times 10 \text{ nm}^3$), comparée à une distribution Gaussienne (ligne noire). ([26])

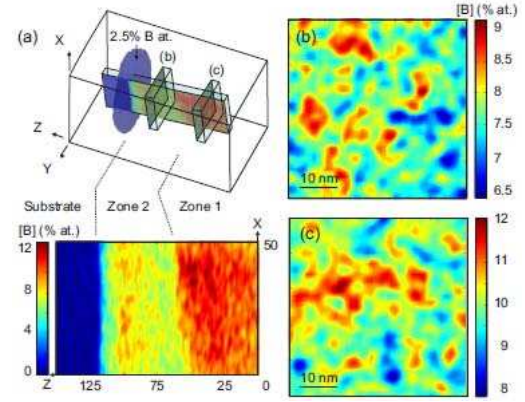


FIG. 21: (a) En haut : schéma montrant la position des tranches de données utilisées pour déterminer la distribution de bore en 2D. La résolution est fixée par une intégrale sur une surface de 1 nm^2 . En bas : cartographie en 2D de la concentration en bore dans le plan $x-z$. L'intégration selon l'axe y est faite sur 10nm. (b) et (c) : Distribution latérale dans les plans $x-y$ obtenues pour les zones 1 et 2 respectivement. L'intégration selon l'axe z sur 10nm a été réalisée de manière perpendiculaire à l'interface Si:B/Si à $z=30 \text{ nm}$ et 90 nm . ([26])

(x, z) est montré. On identifie encore une fois clairement les deux zones de concentrations différentes, 8 et 10at.%. Les fluctuations latérales de concentration sont montrées en (b) et (c). Dans chaque zone, la concentration varie de 6.4 à 9.1at.% dans la zone 2, et de 7.9 à 12.1at.% dans la zone 1, en accord avec la figure 20.

Enfin, pour les échantillons GILD mesurés, des impuretés de carbone ont été détectées, avec une concentration maximale au niveau de l'interface de l'ordre de 0.25at.%, contre 0.05at.% en moyenne dans la couche dopée. En revanche, pas de carbone n'a été détecté dans les échantillons PLIE mesurés. Enfin, aucun atome de chlore apporté par le gaz précurseur n'a pu être détecté pour les deux types d'échantillons, GILD et PLIE.

La technique de caractérisation de l'APT permet de mettre en évidence le caractère aléatoire de la répartition du bore dans le silicium par les deux techniques de dopage, GILD et PLIE, même au-delà de la limite de solubilité, sans formation de cluster détectable, avec une interface Si:B/Si abrupte, plate avec une rugosité de l'ordre de 0.7nm. Bien que la répartition soit aléatoire, des fluctuations spatiales de concentration en bore sont observées, ce qui se traduira comme on le verra par la suite par une fluctuation spatiale de la valeur du gap supraconducteur observée en STM.

Les résultats obtenus par l'ATP permettent également de confirmer la précision de l'Isotopic Comparative Methode présentée précédemment, et développée pour mesurer au SIMS de très fortes concentrations en bore.

Enfin, la présence de carbone dans les GILD mesurés pourra expliquer par la suite les anomalies observées à haute température en transport électronique et mesures thermoélectriques développées en dernière partie. Il reste à vérifier que des échantillons sans anomalie ne comportent pas de carbone.

XRD

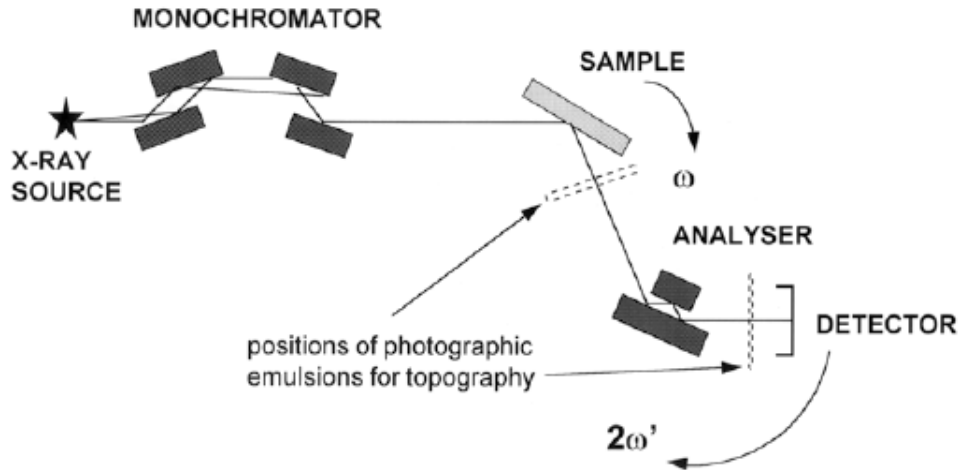


FIG. 22: Schéma de principe de mesure de diffractions de rayons X

Introduction

L'analyse de matériaux par diffraction ou réflexion de rayons X (X ray diffraction, XRD) permet d'avoir accès à des informations sur la structure microscopique de cet élément en mesurant l'intensité diffractée. Elle permet également de donner des informations sur l'état des contraintes, de la présence de défauts...

L'équation de base de la XRD pour des cristaux est la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

où λ est la longueur d'onde de l'onde incidente, θ l'angle d'incidence défini par rapport à la normale du cristal, et d_{hkl} la distance interatomique entre deux plans d'indices (hkl) . h , k et l sont les indices de Miller définissant les coordonnées (x,y,z) d'un plan cristallographique dans un repère orthonormé. Par convention, on note (h,k,l) un plan, et $[h,k,l]$ une direction cristallographique, orthogonale au plan (h,k,l) dans le cas d'un cristal cubique.

On définit deux types de réflexions : les réflexions dites symétriques, pour lesquelles $h = k = 0$ et $l \neq 0$, et les réflexions asymétriques pour lesquelles les indices de Miller sont quelconques.

Le silicium pur a la même structure cristallographique que le diamant, c'est à dire cubique face centrée, et a un paramètre de maille de 5,430Å. Dans le cas du silicium très fortement dopé en bore, au delà de la limite de solubilité par GILD ou PLIE, du bore, de rayon de covalence inférieur à celui du silicium, est introduit en substitution. Ceci cause une contraction de la couche épitaxiée, en première approximation uniquement selon l'axe c , le plan (a,b) étant contraint par le substrat. D'après la loi de Bragg, une contraction de la maille résulte en un angle de diffraction plus grand pour la couche dopée que pour le silicium pur.

Réflexions symétriques

Afin d'évaluer la cristallinité des couches dopées, des diffractions de rayons X à haute résolution selon l'axe symétrique $[004]$ ont été réalisées, à l'IEF par Thierry Kociniowski, et à l'Institut Néel, par Luc Ortéga puis Eric Maussang et moi-même. La raie $K\alpha_1$ du cuivre, monochromatique, permet une résolution angulaire inférieure à 5.10^{-3}° .

D'après la loi de Bragg, l'angle de diffraction d'un cristal dépend de la longueur d'onde incidente du faisceau de rayons X. Nous avons utilisé la raie $K\alpha_1$ du cuivre avec une longueur d'onde incidente de $1,5598 \text{ \AA}$, ce qui donne un angle de diffraction de $34,55^\circ$ pour la direction $[004]$. De même, le faisceau de l'ESRF de 18keV donne une longueur d'onde de $\lambda = 0,6888 \text{ \AA}$, et donc un angle de diffraction de $14,6965^\circ$.

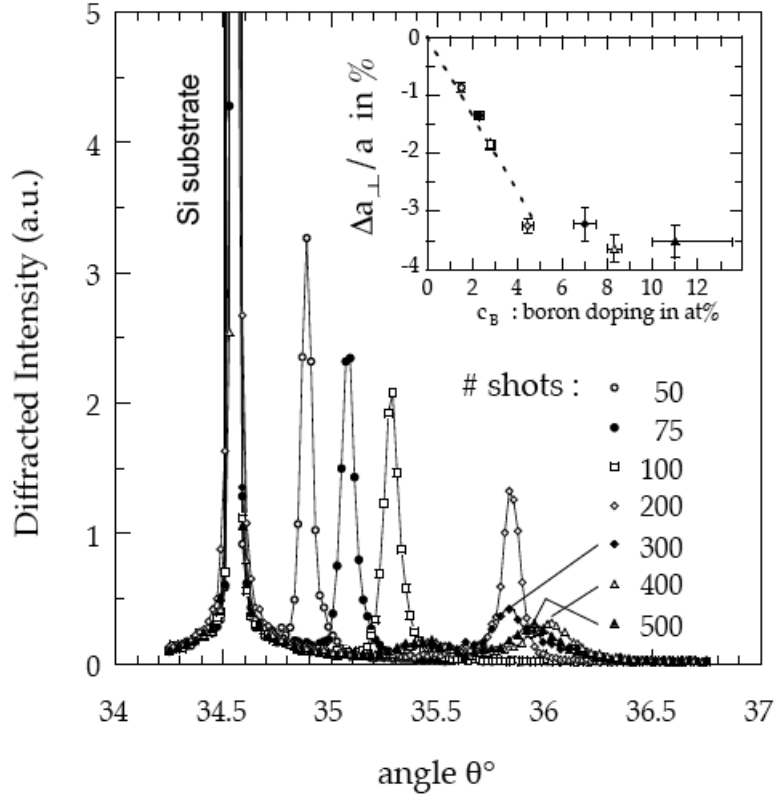


FIG. 23: Diffraction de rayons X sur une série d'échantillons Si :B GILD à épaisseur constante et concentration en bore variable

Réflexions selon l'axe $[004]$ à température ambiante sur des couches de Si :B La figure 23 ([28]) montre des scans 2θ autour de la réflexion symétrique $[004]$, avec 2θ celui entre le faisceau et le détecteur. Ces mesures sont réalisées sur des couches de temps de fusion de 47ns et d'environ 80nm d'épaisseur de Si :B GILD, à concentration en bore (ou nombre de coups) variable. Le pic du substrat de silicium pur est observé à $34,55^\circ$ pour chaque échantillon mesuré. Décalé à plus grand angle, on observe ensuite le pic de la couche dont la position dépend linéairement de la concentration en bore, pour les faibles concentrations, comme le montre la figure 25. Le pic de la couche, moins intense que le substrat de part son épaisseur plus faible, est bien défini avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de $0,1^\circ$ jusqu'à environ 200 coups laser, soit $4,5\text{at.}\%$. Ceci montre que la couche créée par GILD est bien cristalline, et que le processus de recristallisation est suffisamment rapide, sans introduire trop de défauts ou permettre une trop grande diffusion des dopants dans le silicium. Les dopants introduits sont majoritairement en substitution, comme le montre le décalage vers les plus grands angles en fonction de la concentration. La variation du paramètre de maille dans la direction c orthogonale au plan (a,b) de la couche notée Δa_{\perp} , en fonction de la concentration en bore c_B est montrée dans l'insert de la figure 23. La pente de cette variation du paramètre de maille est en accord avec la loi de Végard

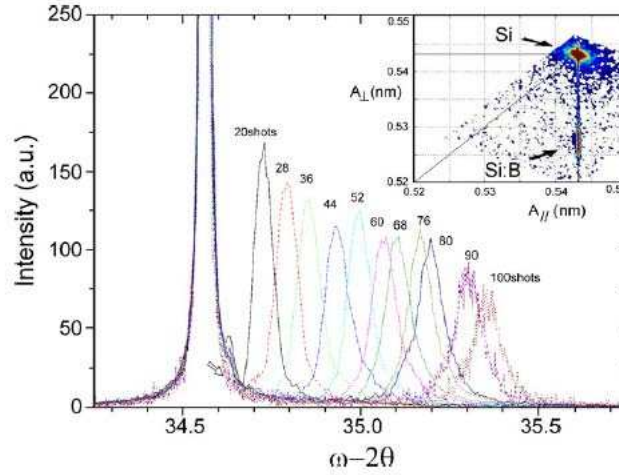


FIG. 24: Diffraction de rayons X sur une série d'échantillons Si :B GILD à épaisseur constante et concentration en bore variable

tracée en pointillés $a_{SiB} = x \times a_B + (1 - x) \times a_{Si}$ où les a sont les paramètres de mailles de chaque composé.

Au delà de 200 coups lasers, le pic de la couche ne se décale plus vers les plus grand angles et sature autour de 36° , l'intensité diffractée diminue et le pic s'élargit. Ceci correspond à la saturation à $-3,5\%$ de la contrainte selon l'axe c comme montré dans l'insert de la figure 23. Or, d'après les analyses SIMS montrées précédemment, du bore continue d'être incorporé entre 200 et 500 coups laser. Il est donc incorporé en interstitiel, dégradant la structure cristalline et ne contribuant plus au dopage électronique.

A noter également que les échantillons de Si :B préparés par la méthode PLIE présentent les même caractéristiques XRD comme montré dans la figure 26. En insert, on montre l'évolution du pic de diffraction en fonction du nombre de coups pour un même temps de fusion. On voit que 1 coup laser ne suffit pas à rendre la couche suffisamment cristalline, tandis que la couche à 50 coups laser présente un pic de diffraction dégradé par rapport aux couches à 5 et 10 coups laser. C'est pourquoi nous avons mesuré essentiellement des échantillons à 5 et 10 coups laser, dont les résultats seront présentés dans la partie suivante.

Réflexions selon l'axe [004] à température ambiante avec d'autres dopants D'autres types de dopants (phosphore, arsenic, gallium et aluminium) ont été testés avec la technique PLIE sur le silicium pour étudier leur influence sur la supraconductivité. Les dopants bore, gallium et aluminium dopent le silicium en trous, et le phosphore et l'arsenic apportent un dopage en électrons. La cristallinité de ces couches dopées ont été mesurées aux rayons X, en regardant également essentiellement la diffraction autour de la raie [004]. Le raisonnement mené sur les couches de Si :B sur le sens décalage du pic de la couche dopé par rapport au pic du wafer ne devient plus aussi évident pour les autres dopants. Les rayons de covalence du silicium et de chaque dopant sont rappelés dans le tableau 1. Dans le cas du phosphore, avec un rayon covalent inférieur à celui du silicium, on s'attend a un comportement du type des couches de Si :B, avec un pic de diffraction de la couche décalé vers les plus grands angles en augmentant la concentration. La figure 28 montre bien ce comportement, avec des pics de diffraction bien définis pour des concentrations allant jusqu'à 6at.%, avec une largeur à mi-hauteur jusqu'à $0,2^\circ$. De la même manière que les couches Si :B GILD, pour des concentrations supérieures à 6at.%, les pics de diffraction des couches de Si :P s'élargissent et leur intensité diminue, voire se dédoublent pour l'échantillon n35 à 9at.%. Ceci indique non seulement une dégradation de la cristallinité de la couche, mais aussi pour les plus forts dopages la présence de deux couches de paramètre de maille différents,

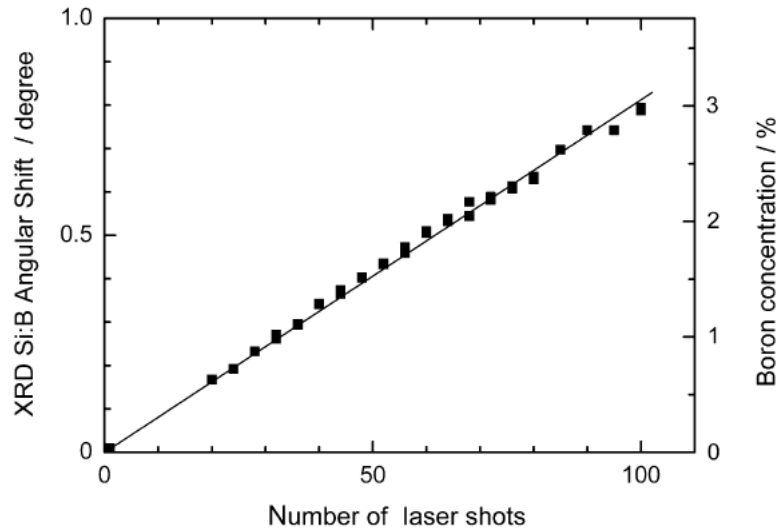


FIG. 25: Position du pic de la couche dopée par rapport au pic du silicium, et concentration en bore correspondante, en fonction du nombre de coups laser.

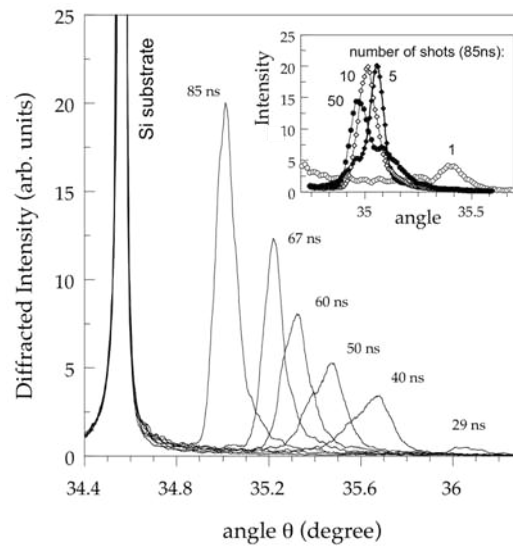


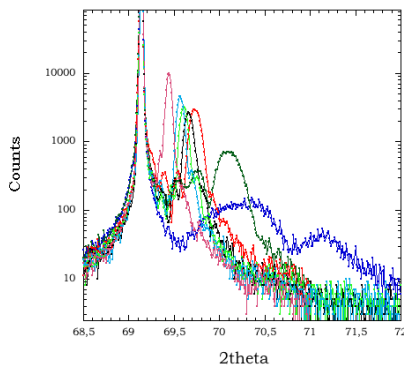
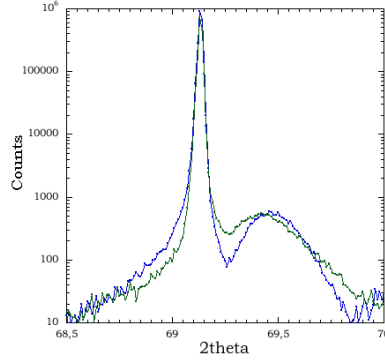
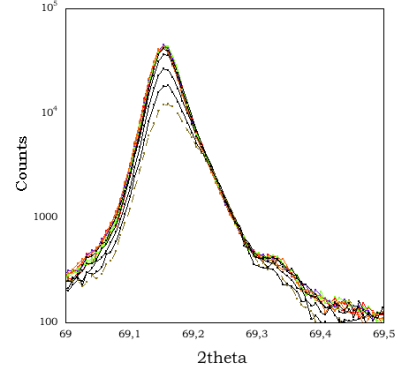
FIG. 26: Diffraction de rayons X autour de la réflexion symétrique $[004]$ pour des couches de Si :B PLIE

⁵ B	⁶ C	⁷ N
¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P
³¹ Ga	³² Ge	³³ As

FIG. 27: Extrait du tableau périodique des éléments voisins du bore.

Elément	Rayon de covalence (Å)
Si	1.11 ± 0.02
B	0.84 ± 0.03
P	1.07 ± 0.03
As	1.19 ± 0.04
Ga	1.22 ± 0.03
Al	1.21 ± 0.04

TAB. 1: Rayon de colavence des éléments chimiques voisins du bore.

FIG. 28: $Si:P$ FIG. 29: $Si:As$ FIG. 30: $Si:Ga$

Graphes XRD autour de la raie symétrique $[004]$

une contrainte et une relaxée.

En revanche pour les couches de $Si:As$ pour lesquelles le rayon covalent de l'arsenic est plus grand que celui du silicium, on pourrait s'attendre à obtenir un pic de diffraction de la couche situé à gauche du pic du substrat, décalé vers les angles plus petit. La figure 29 montre que ce n'est pas le cas. Les deux échantillons mesurés ont des concentrations en dopant assez importantes, environ 8,5at.% et 9at.%, ce qui peut expliquer le fait que le pic soit large et ne se décale pas entre les deux concentrations.

La figure 30 montre l'ensemble des spectres obtenus sur la série de couches de $Si:Ga$, avec des concentrations estimées variant entre 2,5at.% (échantillon 39) et 5,3at.% (échantillon 27). Seul un épaulement, encore une fois à plus grand angle, est retrouvé à la même position sur l'ensemble des spectres. La technique PLIE n'a pas permis, dans ce cas, de créer des couches cristallines.

Hormis le pic du substrat, aucun signal n'a été détecté pour les couches de $Si:Al$.

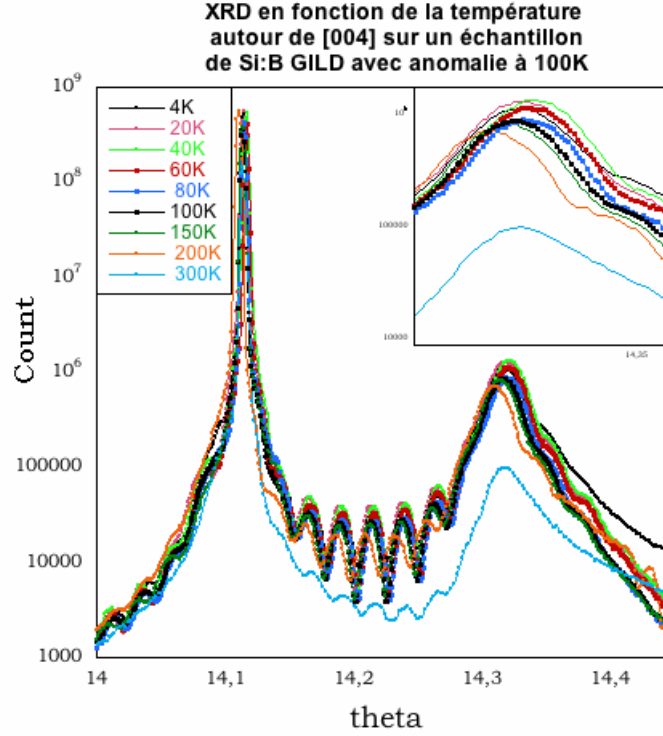


FIG. 31: *Diffraction de rayons X autour de la réflexion symétrique [004] pour une couche de Si :B GILD à différentes températures*

Réflexions selon l'axe [004] sur des couches de SiB GILD en fonction de la température à l'ESRF La dernière partie de ce manuscrit présente une anomalie en transport électronique et dans les effets thermoélectriques dans la gamme de 50-100K observée sur six séries d'échantillons Si :B GILD. Afin de déterminer si cette anomalie pourrait être expliquée par un changement de phase cristalline dans la gamme de température d'intérêt, une série de mesures de réflexion autour de la direction [004] a été réalisée à l'ESRF en collaboration avec François Rieutord (CEA/INAC) sur trois échantillons de la série 2009 11 23. Les résultats obtenus, similaires pour les trois échantillons mesurés, sont représentés dans la figure 31. Le graphe principal de cette figure montre l'intensité diffractée en fonction de ω l'angle entre la couche et le faisceau, en faisant varier la température de 4 à 300K. La position du pic du substrat de chaque courbe est recalée sur celle obtenue à 4K. Le détail des pics de la couche de Si :B est montré dans l'insert : la position des pics de la couche est modifiée d'au maximum 0,1% entre l'angle le plus petit et le plus grand. Aucune transition structurale est observée pour expliquer les anomalies à haute température observées.

De plus, l'intensité du faisceau ESRF, bien plus grande que les instruments disponible en laboratoire, permet de faire apparaître entre le pic du substrat et de la couche des franges d'interférences. Ces franges d'interférence montrent encore une fois le caractère abrupt de l'interface SiB/Si. De l'écart angulaire $\Delta\theta$ entre deux franges successives, on peut déduire l'épaisseur de la couche dopée (d'après [29] p171) :

$$2\Delta\theta = \frac{\lambda}{t} \quad (6)$$

$$t = \frac{\lambda}{2\Delta} \quad (7)$$

L'écart angulaire moyen relevé sur la figure 31 entre deux franges est de 0.025112° , on en déduit une épaisseur de la couche de 79nm, en bon accord avec les valeurs données par le SIMS, qui est de 75nm à 6% près.

Cartographies de l'espace réciproque autour de réflexions asymétriques [224] ou [448]

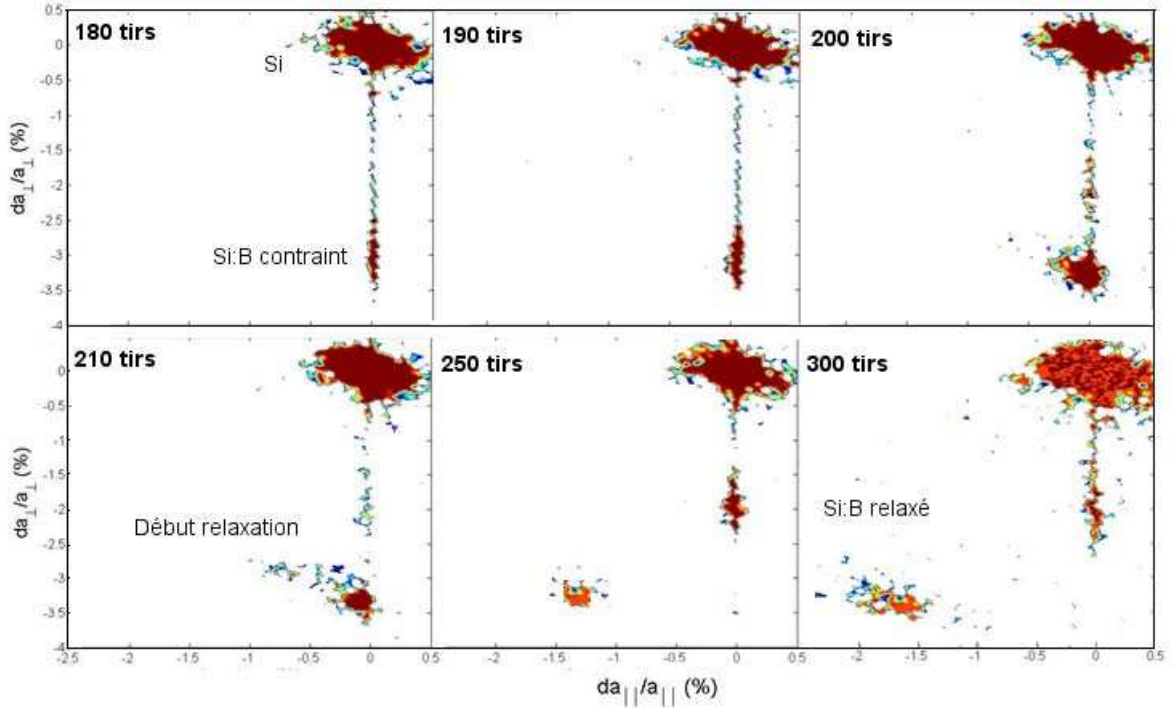


FIG. 32:

Les cartographies de l'espace réciproque autour de réflexions asymétriques sont utilisées pour étudier la qualité de films minces, notamment sur substrat. De leur étude, de nombreuses indications peuvent être tirées telles que les contraintes ou relaxation, la mosaïcité, ou l'inclinaison des plans de la couche par rapports à ceux du substrat. Une cartographie de l'espace réciproque consiste à faire des séries de scans $(\omega, 2\theta)$ en faisant varier ω l'angle entre l'échantillon et le détecteur entre chaque scan. Les données mesurées sont les intensités détectées en fonction de 2θ pour chaque ω . Le graphe 3D obtenu est l'intensité détectée pour chaque couple $(Q_{\parallel}, Q_{\perp})$, où Q_{\parallel} et Q_{\perp} sont les vecteurs d'onde de l'espace réciproque donnés en unités de $\frac{2\pi}{\lambda}$, et définis pour un système cubique à partir des indices de Miller :

$$Q_{\parallel} = \frac{\lambda}{2\pi a_{\parallel}} \sqrt{h^2 + k^2} \quad (8)$$

$$Q_{\perp} = \frac{\lambda l}{2\pi a_{\perp}} \quad (9)$$

où a_{\parallel} est le paramètre de maille du plan de la couche, et a_{\perp} le paramètre de maille dans la direction orthogonale à la couche.

Q_{\parallel} et Q_{\perp} sont reliés aux angles de réflexion par les relations suivantes :

$$Q_{\parallel} = K(\cos(2\theta - \omega) - \cos(2\theta + \omega)) \quad (10)$$

$$Q_{\perp} = K(\sin(2\theta - \omega) - \sin(2\theta + \omega)) \quad (11)$$

avec

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (12)$$

Les équations (8) à (11) sont rappelées dans [30]. En les combinant, on obtient :

$$a_{\parallel} = K^2 \frac{(\cos(2\theta - \omega) - \cos(2\theta + \omega))}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad (13)$$

$$a_{\perp} = K^2 \frac{(\sin(2\theta - \omega) - \sin(2\theta + \omega))}{l} \quad (14)$$

De cette manière, Thierry Kociniewski a étudié l'évolution des contraintes dans le plan de la couche à température ambiante pour une série d'échantillons de Si :B GILD, à temps de fusion de 47ns stabilisés, et à nombre de coups variant entre 180 et 300 coups laser. La figure 32 montre en abscisse la variation du paramètre de maille dans le plan a_{\parallel} et en ordonnée la variation du paramètre de maille orthogonal a_{\perp} , par rapport au paramètre de maille du silicium. Jusqu'à 200 coups laser, la couche dopée reste contrainte dans le plan avec le même paramètre de maille que le silicium pur, puis au delà, une couche partiellement puis totalement relaxée apparaît, avec un paramètre de maille différent du silicium dans le plan. Le paramètre de maille orthogonal au plan reste lui constant.

Conclusion

La technique de caractérisation de nos échantillons par la diffraction de rayons X permet de mettre en évidence, pour les couches de Si :B, des couches cristallines et contraintes dans le plan jusqu'à 200 coups laser avec une position du pic de la couche proportionnelle à la concentration en bore, et au delà une dégradation de la cristallinité ainsi que l'apparition d'une couche relaxée en surface. Des caractéristiques similaires pour les réflexions symétriques ont été observées pour Si :P et Si :As. Aucune signature caractéristique d'une couche cristalline bien formée n'a pu être obtenue pour les couches de Si :Ga et Si :Al.

Mesures aux basses températures

Introduction

La température critique de transition supraconductrice des couches de Si :B étant inférieure à 1K, leur étude a impliqué une utilisation de techniques cryogéniques. Deux dispositifs principaux ont été utilisés : un dispositif PPMS à ^3He , et une dilution ^3He - ^4He . L'utilisation du PPMS a de plus permis de mettre en évidence l'anomalie en magnéto-transport et mesures thermoélectriques à haute température, qui sera décrite en dernière partie de cette thèse.

Cryogénie

PPMS

Le PPMS, ou Physical Properties Measurement System, est une plateforme de mesures automatisées développées par Quantum Design et mise en place au SPSMS/LaTEQS. Il permet de mesurer de 400K à 0.4K à l'aide d'un système de refroidissement à ^3He , avec pré-refroidissement à l'azote et à l' ^4He , et en champ magnétique de $\pm 9\text{T}$.

Un porte-échantillon permet la mesure de deux échantillons à la fois. Le PPMS permet de réaliser des mesures de transport électriques, thermiques ainsi que de la magnétométrie, en étudiant également la dépendance angulaire par rapport au champ magnétique. Le PPMS permet une caractérisation rapide en faisant varier la température de 300K à 0.4K en 2h. Au cours de cette thèse, seules des mesures de magnéto-transport AC 4 fils avec dépendance angulaire ont été effectuées avec cet appareil. La gamme de courant disponible est de $10\mu\text{A}$ à 2A, pour une gamme de fréquences allant de 1Hz à 1kHz et une sensibilité de 1nV à 1kHz. Nous avons travaillé essentiellement avec des courants de l'ordre de $10\mu\text{A}$ et une fréquence de l'ordre de 20Hz.

Le caractère automatique de cette plateforme incite de nombreux utilisateurs à développer leurs propres dispositifs de mesure et à n'utiliser le PPMS plus que comme dispositif de refroidissement automatique. Ainsi, plusieurs étages de désaimantation de spin électronique ont été réalisés au sein du groupe afin d'atteindre des températures de l'ordre de 40mK en moins de 2h. Un schéma du PPMS réalisé par le constructeur est montré en figure 33.

Une plateforme équivalente, le MPMS (Magnetic Properties Measurement System) également de Quantum Design, a été utilisée à l'Académie Slovaque des Sciences de Košice pour mesurer le moment magnétique en fonction de température et champ magnétique.

Dilution

Il existe différents principes de réfrigérateur à dilution. Notre modèle repose sur une circulation d' ^3He dans un mélange ^3He - ^4He , dont le principe est détaillé dans [31] et [32]. Lorsqu'un tel mélange est refroidi en-dessous d'environ 870mK, il y a séparation en deux phases : une phase comportant majoritairement de l' ^4He , et une phase comportant majoritairement de ^3He . Le diagramme de phase du mélange est montré en figure 34. La première phase est la phase dite diluée en ^3He , et la seconde est dite concentrée. Le principe d'un réfrigérateur à dilution à circulation d' ^3He repose sur l'existence d'une enthalpie de mélange entre la phase diluée et la phase concentrée.

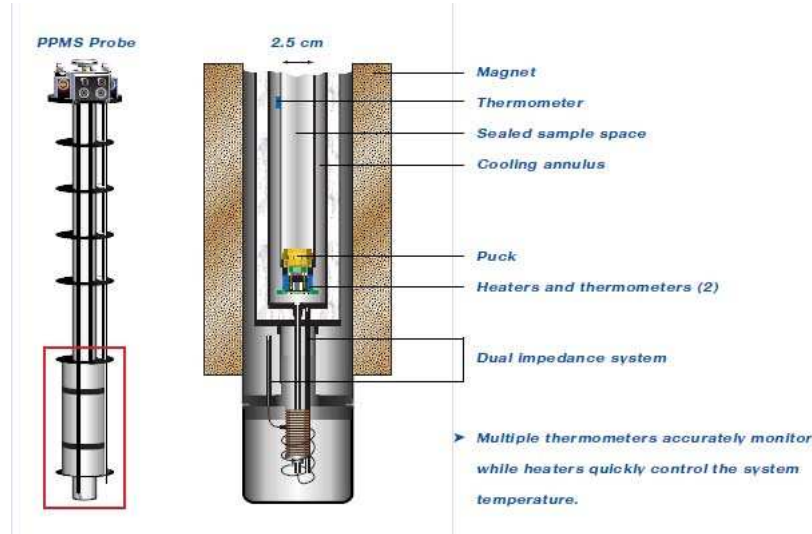
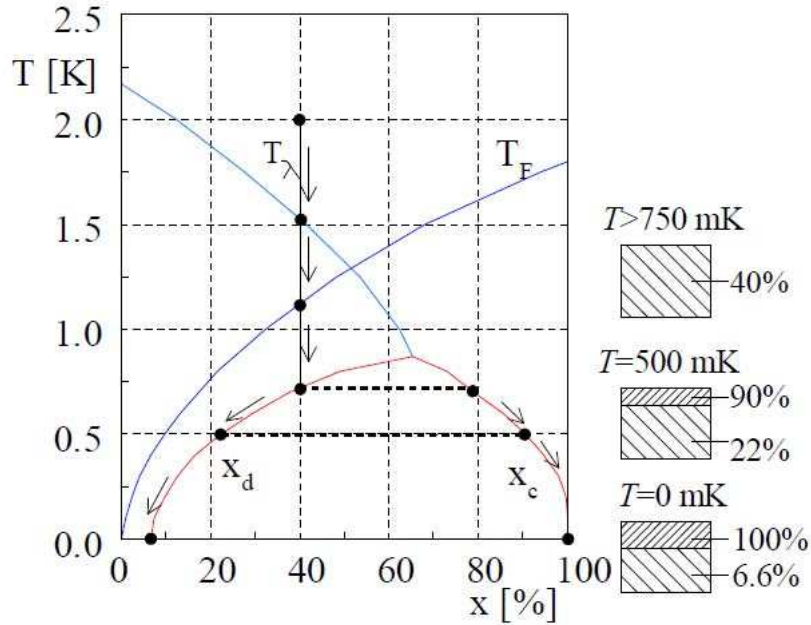


FIG. 33: Vue en coupe du PPMS

FIG. 34: Diagramme de phase du mélange ^3He - ^4He , et étapes du refroidissement d'un mélange ^3He - ^4He enrichi à 40% en ^3He de 2K jusqu'aux basses températures.

En figure 35 est représenté un schéma de la partie à basses température d'un réfrigérateur à dilution. Dans le schéma, deux composants sont primordiaux : la boîte de mélange (mixing chamber) et le bouilleur (still). Le refroidissement se fait par circulation d' ^3He : pompé sous phase gazeuse sur le bouilleur, il est réinjecté dans le pot à 1K pour être condensé. Le circuit de la circulation de l' ^3He est le suivant : 1. Les pompes à température ambiante pressurisent l' ^3He à une pression p_c , généralement de l'ordre de quelques centaines de millibar. Le gaz entre dans le cryostat et est pré-refroidit par le bain d' ^4He à 4.2K.

2. L' ^3He passe ensuite dans le calorimètre sous vide, où il est thermalisé à 1K. Comme p_c est supérieure à la pression de vapeur de l' ^3He à 1K, le gaz condense dans l'échangeur de chaleur avec le pot à 1K. L'énergie de condensation est évacuée par le pot à 1K.

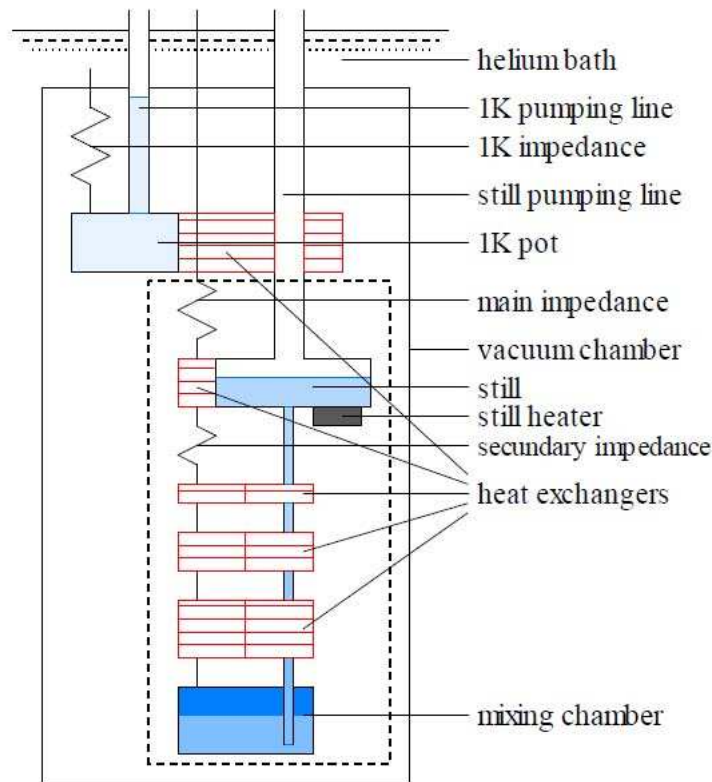


FIG. 35: Schéma de la partie à basse température d'un réfrigérateur à dilution.

3. L' ^3He passe ensuite dans une série d'impédances, dont la résistance est telle que la pression du gaz est supérieure à la pression de vapeur à la température locale. Il se thermalise également au contact du bouilleur, à une température autour de 0.5-0.7K.
4. L' ^3He rentre ensuite dans la boîte à mélange, où se trouvent à l'équilibre les deux phases du mélange, diluée et concentrée. Par pompage sur la phase gazeuse du bouilleur, de l' ^3He de la phase concentrée passe dans la phase diluée (de l' ^3He est dilué). L'enthalpie de mélange nécessaire ici pour faire passer l' ^3He concentrée est la puissance réfrigérante de la dilution, ou le point froid.
5. L' ^3He passe ensuite dans le bouilleur, qui est chauffé pour maintenir l' ^3He sous forme gazeuse et assurer sa circulation.

Le modèle utilisé pendant cette thèse et montré en photo 36 est le modèle DR-JT-S-30-30 développé par Cryoconcept. Il permet d'atteindre jusqu'à 25mK, avec une puissance réfrigérante au moins égale à $30\mu\text{W}$ à 100mK. Ce réfrigérateur à dilution a la caractéristique de ne pas avoir de pot à 1K, mais d'être muni d'un échangeur Joule-Thompson. Le système de refroidissement est placé dans un calot/IVC/Inner Vacuum Chamber, puis inséré dans un cryostat à ^4He qui contient une bobine de $\pm 9\text{T}$. A l'intérieur du calot, l'espace disponible pour les échantillons a un diamètre de 35 à 40mm, pour une longueur de 300mm sous de système de refroidissement, la zone de champ magnétique se trouvant à 300mm du système de refroidissement. L'espace de montage d'échantillons a été organisé en 2 étages avec 24 fils de mesures chacun. 12 échantillons indépendants en configuration de mesure à 4 fils peuvent donc être refroidis simultanément. Le premier étage, appelé "étage du haut" car le plus proche de la boîte à mélange, permet de refroidir jusqu'à 25mK et de balayer en température jusqu'à 1K. Le deuxième étage dit "du bas", découplé thermiquement du haut permet de refroidir jusqu'à 40mK, chauffer jusqu'à 2K sans déstabiliser le mélange et de pouvoir mesurer en champ jusqu'à $\pm 9\text{T}$.



FIG. 36: *Photo du dispositif de dilution*

Trois thermomètres permettent de mesurer la température : deux oxydes de ruthénium, placées sur chaque étage et calibrées de 5K à 25mK. Le troisième thermomètre est placé sur le bouilleur et permet de mesurer la température de 5K à 400K. Deux résistances de chauffage sont placées chacune sur chaque étage pour faire varier la température indépendamment. Chaque étage est réalisé en cuivre afin d'assurer la meilleure homogénéité thermique possible.

Les thermomètres et les chauffages sont contrôlés par un pont de résistance AC Lakeshore (modèle 370).

Deux lock-in amplifiers de Stanford, avec pré-amplificateurs fabriqués par le CNRS, permettent de mesurer deux échantillons en même temps. Un système de scanner est en cours de développement afin de mesurer 6 échantillons en même temps.

Les échantillons de Si :B étant très fortement dopés, des résistances relativement faibles, de l'ordre de 1-10 Ω sont à mesurer, de 300K à 30mK. Aux plus basses températures, il est nécessaire de réduire au maximum le courant injecté dans l'échantillon pour limiter la puissance apportée et ainsi ne pas trop chauffer. Les courants typiques utilisés sont de l'ordre de 10-100nA. Un faible courant de mesure implique un signal en tension faible à mesurer de l'ordre également de 10-100nV, d'où l'utilisation d'un préamplificateur à faible bruit avant la lecture.

Un développement technique réalisé au cours de cette thèse a été de réaliser un nouveau dispositif de porte-échantillons pour la dilution, et de le recâbler entièrement pour passer de 12 à 48 fils de mesure pour optimiser chaque refroidissement et caractériser plus rapidement chaque série d'échantillons préparée par l'IEF. Des fils de constantan ayant une résistance de quelques centaines d'Ohms entre le porte-échantillon et le connecteur en sortie de réfrigérateur ont été utilisés pour câbler l'étage inférieur de la dilution. Pour les cas où un circuit à basse impédance est nécessaire, un câblage de cuivre et de fils supraconducteur a été utilisé pour l'étage supérieur.

Techniques de mesure

Pour les mesures en dilution ou en PPMS, les résistances et effet Hall sont mesurés à l'aide de 4 contacts disposés à la surface des échantillons. Nous allons à présent décrire le type de contacts utilisés, leur géométrie.

Contacts

Initialement, des contacts réalisés à la laque argent et disposés en ligne ou en géométrie de Van der Pauw ont été utilisés directement à la surface de l'échantillon. Des problèmes de résistances de



FIG. 37: *Contacts en ligne réalisés à la laque argent.*

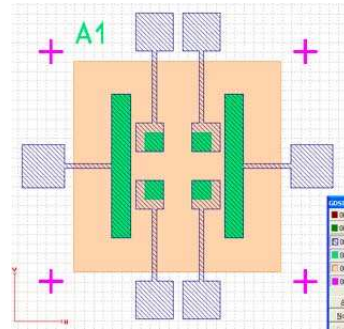


FIG. 38: *Lithographie au nitrure de silicium puis plots titane/or.*

contact trop élevées (de l'ordre de la centaine d' Ω) comparées aux résistances des couches à mesurer sont ensuite apparus dû à l'oxyde de silicium en surface. Ceci a amené au développement d'un masque optique avec IEF, figure 38 et à un processus de lithographie optique. Quatre contacts de tension, pour mesurer résistivité et effet Hall, deux contacts de courant. Tous les contacts sont déportés en dehors de la zone dopée pour ne pas l'endommager. Seul les plots centraux sont en contact électrique direct avec la couche, les pistes pour aller jusqu'aux plots déportés sont déposés sur du nitrure de silicium pour mesurer la tension localement, et non sous les pistes. Les différentes étapes sont décrites par Frédéric Fossard, de l'IEF :

Les dépôts de contacts électriques sur le Si :B sont effectués de la façon suivante :

- 1) dépôt de 100 nm de nitrure de silicium en PECVD
- 2) Premier niveau de lithographie pour définir la zone entre le Si :B et le contact.
- 3) Gravure dans du BHF ($\text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$ 7 : 1) pour obtenir une première amorce de 70nm (7' de gravure)
- 4) Second niveau de masque pour définir le contact métallique (1er niveau + déport des contacts)
- 5) Gravure de 4'30 soit 45nm gravé. La zone définie par le premier niveau est alors complètement gravée et le Si :B est à nu.
- 6) En conservant la résine, dépôt de 7nm de Ti (pour l'accroche) et de 200nm d'Au en évaporation assistée par faisceau d'électron.
- 7) Lift off et nettoyage piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 3 : 1)

Cependant, le processus de nitruration n'est pas sans dommages pour la couche de Si :B.

Influence du nitrure de silicium

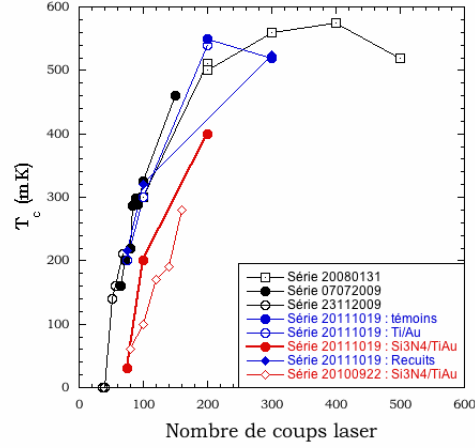


FIG. 39: Evolution de la température critique en fonction de la concentration, évolution anormale pour les séries nitrurées.

En effet, nous avons remarqué que, à temps de fusion et nombre de coups identiques au départ, les échantillons ayant subi le processus de nitruration ont une T_c systématiquement inférieure de 200mK. Suite aux difficultés de mesure rencontrées sur la série 20092311, et également dans le but d'avoir des données quantitatives, il a été décidé de réaliser un masque pour dépôt de contacts titane-or à la géométrie contrôlée, directement à la surface du Si :B pour s'affranchir de l'oxyde de silicium. Le procédé initial avec nitrure de silicium est détaillé dans la partie "Mesures aux basses températures". Le premier dépôt titane-or a été réalisé sur la série 20100922, à 47ns stabilisés, pour caractériser l'anomalie à haute température que nous développerons en dernière partie.

Cette série a été mesurée en dilution pour avoir une évolution quantitative entre la T_c , la résistivité absolue et la concentration en bore. Les résultats obtenus ont été pour le moins surprenant : les T_c mesurées pour cette série sont systématiquement inférieures de 200mK à celles attendues. En figure 39, les T_c en fonction du nombre de coups laser pour les séries de 47ns initiales sont montrées en noir, et les résultats pour la première série nitrurée sont les losanges rouges vides. Toutes les courbes montrent la même dépendance linéaire, mais pas la même ordonnée à l'origine.

Cet effet a été confirmé avec la série 20111019 dite de "test lithographie". Trois concentrations ont été réalisées : 75, 100, 200 coups laser, avec différents types de contacts : des échantillons témoin sans lithographie, des échantillons avec un dépôt simple de Ti/Au, puis des échantillons avec le procédé initial de dépôt de Si_3N_4 puis Ti/Au. Les mesures de T_c sont montrées en figure 39 : les échantillons témoins, mesurés à la laque argent, et ceux avec la lithographie simple Ti/Au, représentés en bleu, ont montré un comportement comparable aux séries initiales, et la série nitrurée (les points rouges pleins) a confirmé une diminution de la T_c .

Des mesures SIMS ont montré que la nitruration provoque un amincissement de la couche, d'où une T_c différente. Nous développerons l'influence de l'épaisseur dans la partie suivante.

Suite à ces résultats, une lithographie simple Ti/Au a été utilisée avec un contact des fils de mesure à la laque argent sur les plots.

Supraconductivité de Si :B - Comparaison avec C :B

Table des matières

Eléments de supraconductivité	47
1911 : Découverte de la supraconductivité	47
1935 : Equations de London	48
1953 : Apport de Pippard	48
1953 : Théorie de Ginzburg-Landau	48
1957 : Apport d'Abrikosov	49
1950 : Effet isotopique	50
1957 : Théorie BCS	51
Les extentions de BCS	51
Mesures sur Si :B	53
Mesures initiales, avant 2008	53
Influence de l'épaisseur	58
Mesures de résistivité	59
PLIE	61
PLIE : Si :B	61
PLIE : autres dopants	62
Loi d'échelle entre température critique et concentration	62
Mesures de champ critique supraconducteur	65
Mesures de dépendance angulaire $H_{c2}(T_c)$	69
Introduction à la supraconductivité de type 2D	71
Transition supraconducteur-(métal)-isolant	71
La TSI : une transition de phase quantique	71
Différent types de désordres	71
Hypothèse de scaling/loi d'échelle	73
Application au Si :B ?	74
Calculs <i>ab initio</i>	75
Introduction globale aux calculs <i>ab initio</i>	75
Résultats initiaux obtenus par les calculs <i>ab initio</i>	75
Type de couplage de Si :X et C :B	78
Comparaison avec les résultats expérimentaux	79
Limites	80

Modèle de dislocations	81
Introduction	81
Application à Si :B	82

Cette deuxième partie est dédiée aux résultats obtenus pendant cette thèse concernant la supraconductivité du silicium très fortement dopé en bore.

Après une brève introduction générale sur la supraconductivité, nous faisons un rappel des résultats obtenus jusqu'à 2009. Nous rappelons en particulier que les mesures de la valeur du gap supraconducteur menées par STM sont cohérentes avec une supraconductivité de BCS, avec néanmoins certaines valeurs de gap mesurées inférieures à la valeur possible donnée par BCS. Nous présentons dans un premier temps pour des échantillons GILD l'évolution de la température critique de supraconductivité en fonction de la concentration, à épaisseur constante. Cette étude est renouvelée ensuite sur des séries GILD d'épaisseurs différentes, et comparée aux résultats obtenus pour les échantillons PLIE. Nous mettons ainsi en évidence un accroissement rapide de la T_c au-delà d'une concentration critique en bore (à épaisseur constante), ou au-delà d'une épaisseur critique (à concentration constante). Une courbe universelle est obtenue pour tous les échantillons lorsque la T_c est tracée en fonction de la dose (concentration \times épaisseur).

Nous présentons ensuite les résultats obtenus pour les mesures de champ critique supraconducteur H_{c2} en fonction de la température. A partir des résultats obtenus pour les champs orthogonaux à la couche, nous déduisons la longueur de corrélation ξ , ainsi que le paramètre k_{fl} donnant une indication du désordre présent dans la couche. Nous montrons ainsi que les ξ de nos couches sont supérieurs à l'épaisseur de nos couches, ce qui est confirmé par la dépendance angulaire du H_{c2} , qui présente un cusp caractéristique des effets 2D. Nous montrons également que les k_{fl} restent quasi constants, de l'ordre de 10, sur l'ensemble des échantillons mesurés : le k_{fl} n'est donc pas un paramètre pertinent dans notre étude.

Nous présentons ensuite les calculs *ab initio* qui permettent d'obtenir (avec certaines réserves que nous détaillons) l'évolution du couplage électron-phonon λ en fonction de la concentration en dopant. En couplant ces résultats aux résultats expérimentaux de T_c en fonction de n_B , nous obtenons l'évolution de T_c en fonction de λ , et montrons que dans le silicium supraconducteur aussi bien que dans le diamant, l'évolution ne suit pas une loi de McMillan attendue. Cet écart avait été observé en premier lieu dans le diamant et attribué à la proximité de la transition métal-isolant. Dans le cas du silicium, les taux de dopage en jeu étant mille fois supérieur à la transition métal-isolant, l'explication avancée pour le diamant est donc invalidée et ce problème reste ouvert.

Nous finissons par présenter un modèle de supraconducteur sous la forme de deux couches avec des potentiels de couplage électron-phonon différents. La couche inférieure est contrainte par le substrat sous-jacent, et la couche supérieure comporte des dislocations engendrées par une différence de paramètre de maille entre le substrat et la couche dopée. Bien qu'il reste encore à prouver l'existence de telles dislocations dans notre composé, nous montrons que le modèle développé permet de reproduire les résultats expérimentaux obtenus.

This second part is dedicated to the results obtained in the superconducting phase.

We start with a general introduction of superconductivity followed by a review of the results obtained up to September 2009, including STM gap values measurements. Superconducting gap values measured by STM fit the BCS theory ; some values measured are however smaller than the value given by BCS. We then present the thorough study of the evolution of the critical temperature T_c as a function of the boron content n_B in a GILD series of constant thickness (80nm). This study is then repeated on different GILD series with thicknesses dvaried between 20 and 220nm, and the results are compared with those obtained for PLIE samples. We show a sharp increase of the T_c after a critical concentration (at a constant thickness) or after a critical thickness (at a constant concentration) , and a universal curve is obtained when T_c is plotted as a function of the surface dose (boron content \times thickness).

Then we turn to the result obtained from H_{c2} measurements as a function of temperature. We deduce the coherence length ξ and the k_{fl} product from the results obtained with a field orthogonal to the layers. We show that the ξ are larger than the thicknesses of the layer, with is also confirmed by the angular dependency of H_{c2} . These measurement also show a cusp that is characteristic to 2D effects. We also show that the k_{fl} product remains constant around 10 regardless of the n_B or of d , indicating that the layers are weakly disordered and that k_{fl} is not a relevant parameter of our study contrary to thin films studied in superconducting-insulator transitions.

After that we present the *ab initio* calculations that give, within some limits we detail, the evolution of the electron-phonon coupling constant λ with respect to the doping content. Coupling these results with the T_c versus n_B dependency experimentally obtained, we have access to the evolution of T_c with λ . In superconducting silicon as well as in diamond, T_c does not follow a classical Mc-Millan formula. This rather intriguing phenomenon was explained in diamond by the proximity of the metal-insulator transition, coinciding with the onset of superconductivity. In silicon, the onset of superconductivity being 1000 times higher than the MIT invalidates this explanation and leaves this problem open.

We finally present a model of superconductor made of two layers with different coupling constant. The lower layer is strained by the bulk, and the upper layer contains dislocations created by the lattice parameter mismatch between the total doped layer and the bulk. Such dislocations have already been observed in superconducting diamond. Even though such dislocations still have to be observed in Si :B, we prove that the developed model permits to reproduce the experimental results obtained.

Eléments de supraconductivité

1911 : Découverte de la supraconductivité

La supraconductivité est un phénomène caractérisé par une conductivité et un diamagnétisme parfaits qui apparaissent en dessous d'une température appelée température critique, qu'on notera T_c , et d'un champ critique H_c . Le caractère supraconducteur d'un matériau s'exprime donc dans une certaine gamme de températures, mais aussi de champ magnétique et de pression.

La supraconductivité a été découverte à Leiden par H. Kammerlingh Onnes et son étudiant G. Holst en 1911 [33] après liquéfaction de l'hélium en 1908 qui permit d'accéder aux températures jusqu'à 4,2K. Ils mesurèrent la résistance électrique de divers matériaux, dont celle du mercure qui disparut brutalement autour de 4.2K : figure 40

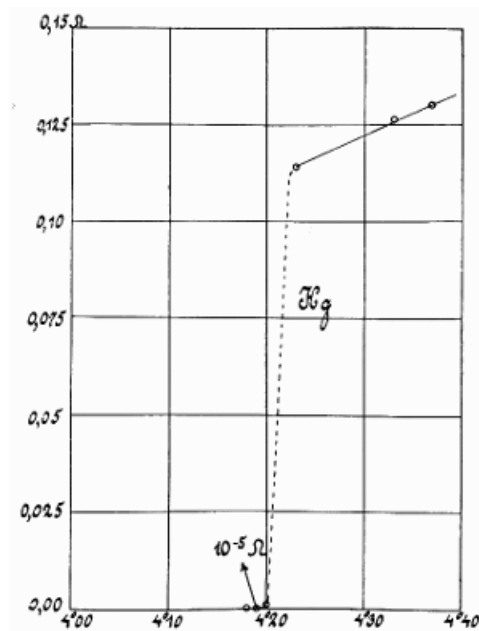


FIG. 40: Courbe de résistance du mercure en fonction de la température, obtenue par K. Onnes

L'autre caractéristique spectaculaire des supraconducteurs ne fut mise en évidence qu'une vingtaine d'années plus tard, en 1933, par Meissner et Ochsenfeld [34]. Le diamagnétisme parfait écran tout champ magnétique de l'intérieur d'un supraconducteur, et expulse lors du refroidissement tout champ appliqué dans l'état normal. Cette réversibilité de l'expulsion du champ a permis de se rendre compte que la phase supraconductrice est une phase thermodynamique [35]. L'état supraconducteur est cependant détruit au-delà d'un champ critique H_c .

Les premières théories, phénoménologiques, ont décrit les propriétés électromagnétiques (théorie de London) et thermodynamique (théorie de Ginzburg-Landau) d'une phase présentant ces deux caractéristiques expérimentales, conductivité et diamagnétismes parfaits sous T_c et H_c . Il faudra attendre plus de 40 ans avant la première théorie microscopique apportant une explication au mécanisme de supraconductivité.

Dans ce chapitre, nous allons brièvement passer en revue, d'un point de vue historique, les différentes théories émises pour la supraconductivité conventionnelle, en ne rappelant que les ingrédients nécessaires aux analyses faites dans les chapitres suivants ([36], [37]).

1935 : Equations de London

Le premier modèle phénoménologique a été mis en place par les frères H. et F. London [38], qui appliquèrent le principe fondamental de la dynamique à une certaine densité d'électrons supraconducteurs sans diffusion (traduisant donc une résistance nulle), et y appliquèrent les lois de Maxwell pour obtenir les deux équations dites de London, en imposant qu'au centre de l'échantillon, on doit avoir $B = 0$:

$$\frac{d\vec{j}(r)}{dt} = \frac{nq^2}{m} \vec{E}(r) \quad (15)$$

$$\nabla^2 \vec{B}(r) = \frac{\mu_0 n q^2}{m} \vec{B}(r) \quad (16)$$

$$= \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}(r) \quad (17)$$

avec

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n q^2}} \quad (18)$$

Ces équations sont locales, et incluent la condition $B=0$ au centre de l'échantillon.

La solution à l'équation (16) est de la forme :

$$\vec{B}(r) = \vec{B}(0) e^{-\frac{r}{\lambda_L}} \quad (19)$$

à 1D où $\vec{B}(0)$ est la valeur du champ appliqué à la surface du supraconducteur. On voit donc qu'un champ appliqué à l'extérieur du supraconducteur décroît exponentiellement à l'intérieur du supraconducteur sur une longueur caractéristique λ_L , appelée longueur de pénétration de London.

1953 : Apport de Pippard

A.B. Pippard a introduit une longueur de corrélation, notée ξ_0 , qui est une longueur qui définit une échelle spatiale sur laquelle la densité d'électrons supraconducteurs ne varie pas de manière drastique, lorsqu'un champ magnétique qui varie spatialement est appliqué.

L'élément clé de l'approche de Pippard pour donner une expression de ξ_0 est de ne considérer que seuls des électrons ayant une énergie de l'ordre de $k_B T_c$ autour de l'énergie de Fermi peuvent jouer un rôle dans les phénomènes apparaissant à une température T_c . Ces électrons ont une quantité de mouvement $\Delta p \approx \frac{k_B T_c}{v_F}$. A partir de la relation d'incertitude de Heisenberg, on peut définir une longueur $\Delta x \geq \frac{\hbar}{\Delta p}$

donc $\xi_0 \propto \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}$.

Pour des métaux purs, ξ_0 est inférieur à λ_L . Cette notion de longueur caractéristique, et son expression, sont retrouvées dans les théories suivantes, Ginzburg-Landau et BCS.

1953 : Théorie de Ginzburg-Landau

La théorie de Ginzburg-Landau (GL) [39] est l'application de la théorie de Landau des transitions de phase à la supraconductivité. Cette théorie nécessitant un paramètre d'ordre complexe, il a fallu

supposer une pseudo fonction d'onde complexe $\Psi(x)$ pour jouer ce rôle, qui décrit la densité d'électrons supraconducteurs n_s :

$$n_s = |\Psi(x)|^2 \quad (20)$$

$$\Psi(x) = \sqrt{n_s} e^{i\theta} \quad (21)$$

Les deux formulations ci-dessus sont bien entendues équivalentes, la deuxième faisant apparaître la phase θ de l'ensemble des électrons supraconducteurs.

Expérimentalement, il a été observé que la supraconductivité est détruite lorsqu'un champ magnétique supérieur à un certain champ critique, noté H_c , est appliqué au matériau. D'un point de vue purement thermodynamique, le coût énergétique de l'écrantage d'un champ magnétique extérieur appliqué à un supraconducteur est de $\frac{\mu_0 H^2}{2}$. Le champ critique thermodynamique H_c doit donc être tel que l'énergie correspondante doit être égale à la différence d'énergie entre la phase normale et la phase supraconductrice, soit :

$$\frac{\mu_0 H_c^2}{2} = g_0^N - g_0^S \quad (22)$$

avec g_0^N et g_0^S les enthalpies libres de la phase normale et supraconductrice au centre du matériau.

Ginzburg et Landau ont proposé les deux équations suivantes :

$$\alpha\psi + \beta\psi |\psi|^2 + \frac{1}{2m}(\hbar\nabla - qA)^2\psi = 0 \quad (23)$$

$$j = \frac{i\hbar q}{2m}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) - \frac{q^2 A}{|\psi|^2} \quad (24)$$

avec α et β fonction de la température, et A le potentiel vecteur associé à l'induction \vec{B} avec $\text{rot}(\vec{B}) = \mu_0 \vec{j}$. La théorie de Ginzburg-Landau réintroduit la longueur caractéristique $\xi(T)$ précédemment définie par Pippard, que l'on appelle la longueur de corrélation de Ginzburg-Landau, de la forme :

$$\xi(T) = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}H_c(T)\lambda(T)} \quad (25)$$

où $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ est le quantum de flux magnétique et H_c le champ critique supraconducteur à la température T . On pose alors le paramètre adimensionnel de Ginzburg-Landau, κ tel que $\kappa = \frac{\lambda}{\xi(T)}$.

1957 : Apport d'Abrikosov

Les premiers matériaux supraconducteurs découverts, essentiellement des matériaux purs, avaient des longueurs de cohérence supérieures à leur longueur de pénétration, donc des κ inférieurs à 1. Ces matériaux sont dits de type I et leur diagramme de phase est présenté en figure 41. En 1957, Abrikosov [40] a supposé l'existence de matériaux avec des $\xi < \lambda$ et donc des $\kappa > 1$ et a prédit l'existence de supraconducteurs de type II. En comparaison aux supraconducteurs de type I qui subissent une transition de phase du premier ordre à H_c , des supraconducteurs de type II subiraient une transition de phase d'ordre 2, avec deux champs critiques H_{c1} et H_{c2} entre lesquels il y aurait pénétration progressive du champ extérieur sous forme de domaines magnétiques tubulaires organisés en réseau et portant chacun un quantum de flux $\Phi_0 = h/2e$. Les diagrammes de phase $H(T)$ des supraconducteurs de type I et II sont montrés en figure 41. Abrikosov a de même montré que le changement de régime entre type I et II se fait pour $\kappa=1/\sqrt{2}$.

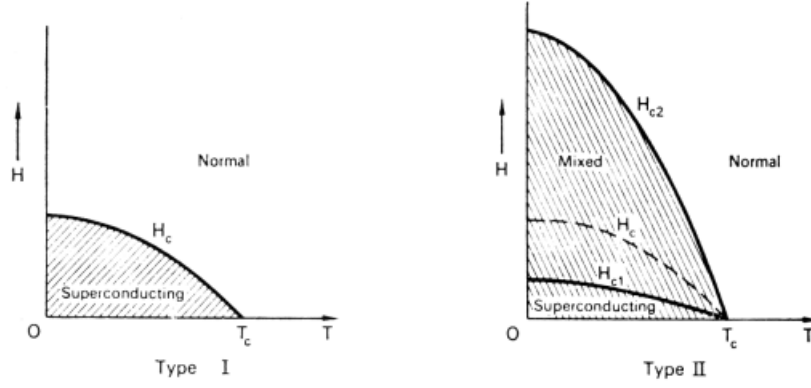


FIG. 41: Diagramme de phase $H(T)$ des supraconducteurs de type I, à gauche, et II, à droite. Les différentes phases, supraconductrices, mixtes et normales, sont mises en évidence, ainsi que les champs critiques correspondants.

Expérimentalement, les réseaux de vortex ont été mis en évidence pour la première fois en 1967 par la technique de décoration magnétique, puis par imagerie par STM.

La longueur de corrélation et la longueur de pénétration peuvent dépendre du libre parcours moyen l des électrons dans le matériau. Pour des matériaux purs, c'est à dire en *limite propre*, la longueur de corrélation est sa valeur intrinsèque donnée par Pippard, ξ_0 et $\lambda = \lambda_L$. Mais pour un supraconducteur avec un très petit libre parcours moyen, en *limite sale*, on a :

$$\xi^2 = \xi_0 l \quad (26)$$

$$\lambda^2 \approx \lambda_L^2 \frac{\xi_0}{l} \quad (27)$$

Donc $\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi} \rightarrow \frac{\lambda_L}{l}$ et un supraconducteur de type I peut devenir de type II lorsqu'il est sale.

De même, dans le cas des supraconducteurs de type II, l'expression du champ critique H_{c2} dépend du régime, propre ou sale, dans lequel le matériau considéré se trouve. Ainsi, on a :

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad \text{limite propre} \quad (28)$$

$$= \frac{3\Phi_0}{2\pi^2\xi l} \quad \text{limite sale} \quad (29)$$

1950 : Effet isotopique

En 1950, Maxwell [41] et Reynolds et al. [42] ont indépendamment mis en évidence un effet isotopique sur la température critique du mercure de la forme suivante : $T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$ où M est la masse isotopique, ce qui montre un premier lien entre phonons et la supraconductivité. Ce résultat a donné alors incité Fröhlich à étudier l'interaction électron-phonon. Il a montré [43] qu'une interaction attractive stable entre deux électrons est dans certains cas possible et réduit l'énergie totale du système. Il a ainsi pu reproduire l'effet isotopique.

Cooper, en 1956 [44] reprend les résultats de Fröhlich et il démontre la possibilité pour deux électrons dans un métal de s'apparier. Il écrit une fonction d'onde pour l'état fondamental de cette paire d'électrons, et rappelle la suggestion de Ginzburg de 1952 d'un comportement bosonique pour cette paire. Les ingrédients de base de la théorie BCS étaient posés.

1957 : Théorie BCS

La théorie quantique de la supraconductivité de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) a été publiée en 1957 [45], et fait suite à l'article de Cooper de 1956. C'est la première étape de la théorie BCS. La théorie BCS est la théorie dite « classique » pour décrire les supraconducteurs conventionnels.

La théorie BCS est basée sur la supposition de l'existence d'un potentiel entre deux électrons rendu attractif via l'interaction avec le réseau cristallin, soit les phonons. Dans BCS, non pas deux mais tous les électrons sont appariés en paires de vecteur d'onde et de spins opposés $\vec{k} \uparrow -\vec{k} \downarrow$. On les appelle également paire singulet. La théorie BCS montre qu'il est énergétiquement plus favorable pour ces paires de condenser en un état fondamental, séparé du premier état excité fermionique par un gap d'énergie que l'on note Δ . L'état fondamental, composé de l'ensemble des paires, est décrit par une fonction d'onde $\Psi(x) = |\Psi(x)| e^{i\Phi}$. Cette fonction d'onde est cohérente, sur une longueur de cohérence définie par Pippard, et la cohérence est assurée par la phase Φ : toutes les paires ont la même phase.

De l'existence d'un gap d'énergie découle l'existence d'un champ critique H_c , une longueur de corrélation et de pénétration, ainsi que toutes les propriétés thermiques et électromagnétiques. De même, toutes les théories phénoménologiques peuvent être redémontrées dans le cadre de BCS. Ainsi, les équations de London sont obtenues dans le cas où un champ magnétique appliqué a une variation spatiale lente. En 1959, Gor'kov a montré que la théorie de Ginzburg-Landau est une formulation de BCS proche de la température critique.

La théorie BCS montre également que, dans la limite couplage faible pour laquelle $D(E_F)V \ll 1$ la température critique dépend de la densité d'états présente au niveau de Fermi $D(E_F)$ et de la valeur du potentiel d'interaction électron-phonon, notée ici V :

$$T_c = 1,14\Theta e^{\frac{-1}{V D(E_F)}} \quad (30)$$

où Θ est la température de Debye. De plus, BCS prévoit la valeur du gap supraconducteur à température nulle :

$$\Delta(0) = 1,76k_B T_c \quad (31)$$

Cette valeur de $\Delta(0)$ est une valeur minimale pour le gap supraconducteur sauf dans certains cas exotiques tels les supraconducteurs à multigaps ou par effet de proximité.

Les extensions de BCS

Après le succès initial de la théorie BCS pour apporter une explication au comportement de la majorité des supraconducteurs de l'époque, de nombreux travaux théoriques ont été réalisés afin de développer une théorie plus complète. C'est notamment le cas de la théorie de Migdal-Eliashberg [46], [47], dont BCS est l'approximation en limite couplage faible. Cette théorie inclut des effets de retards dans le potentiel de répulsion Coulombien μ . Elle introduit la fonction d'Eliashberg : $\alpha^2 F(\omega)$, qui est la fonction spectrale électron-phonon, et suppose négligeable la dépendance en énergie de cette fonction. On définit λ comme étant constante de couplage électron-phonon avec :

$$\lambda_{e-ph} = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (32)$$

En utilisant fonction d'Eliashberg et équations non linéaires d'Eliashberg, on peut exprimer T_c en fonction de λ_{e-ph} : formule de McMillan, qui propose solution numériques aux équations d'Eliashberg [10] :

$$T_c = \frac{\hbar\omega_0}{1.2k_B} \exp\left(-\frac{1.04(1 + \lambda_{e-ph})}{\lambda_{e-ph} - \mu^*(1 + 0.62\lambda_{e-ph})}\right) \quad (33)$$

où ω_0 est la fréquence moyenne des phonons, et μ^* est le potentiel de Coulomb retardé. Les difficultés pour avoir une valeur de T_c est d'évaluer λ et μ^* pour chaque système. Pour des métaux, on peut estimer μ^* de la manière suivante :

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln\left(\frac{\omega_{el}}{\omega_{ph}}\right)} \quad (34)$$

avec $\hbar\omega_{el}$ et $\hbar\omega_{ph}$ les échelles d'énergie typiques des électrons et phonons. Dans les métaux, l'échelle d'énergie des électrons E_F est typiquement bien plus grande que celle des phonons $k_B\Theta_D$: $\frac{E_F}{k_B\Theta_D} \approx 100$ avec Θ_D la température de Debye. On peut faire l'approximation suivante :

$$\mu^* \approx \frac{1}{\ln\left(\frac{E_F}{k_B\Theta_D}\right)} \approx 0.15 \ll \mu \quad (35)$$

Cette valeur de μ^* sera reprise plus tard pour les calculs *ab initio*. Les λ sont quant à eux calculés de manière numérique.

Conclusion

Nous avons rappelé ici les idées principales des théories portant sur supraconductivité conventionnelle, ainsi que principales équations qui seront utilisées plus loin.

Nous allons montrer par la suite que le composé Si :B est un supraconducteur conventionnel, dans le sens d'une interaction probablement électron-électron médié par des phonons, mais que les extensions apportées à BCS, notamment la formule de McMillan, échoue à décrire le comportement de la T_c en fonction de la concentration en bore n_B .

Mesures sur Si :B

Mesures initiales, avant 2008

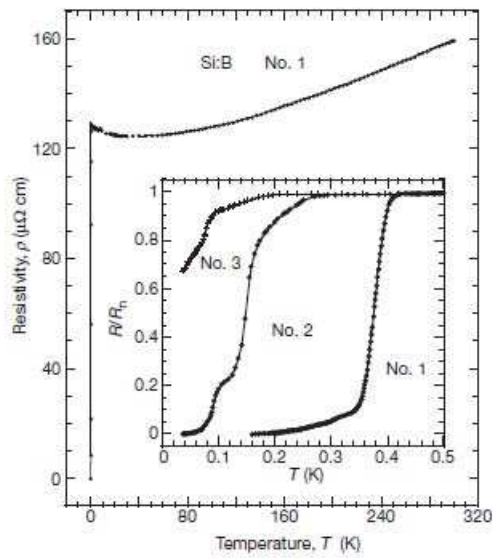


FIG. 42: Premiers échantillons de SiB GILD supraconducteur

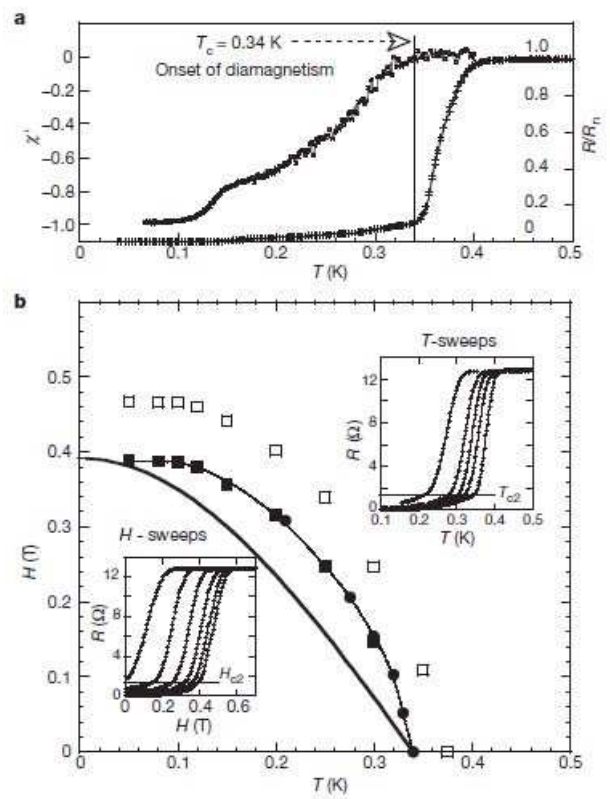


FIG. 43: a) Comparaison mesure de résistivité et susceptibilité; b) Mesures de H_{c2} , en insert : mesures de résistivité correspondantes

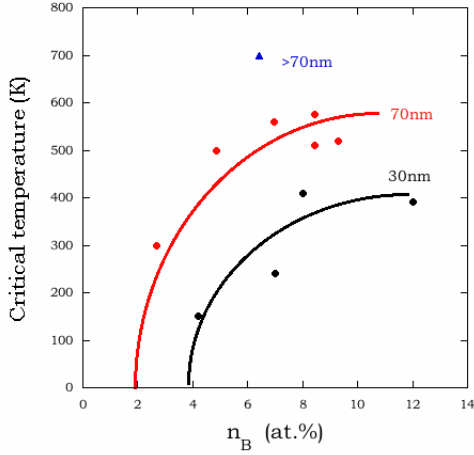


FIG. 44: Premiers échantillons de SiB GILD supraconducteur. La concentration critique en bore d'apparition de la supraconductivité est extrapolée.

N°	Durée de fusion initiale (ns)	Durée de fusion finale (ns)	Nombre de coups laser	T _c (mK)
n18	28	34	150	350
n15	27	38	300	645
n14	27	42	400	690
n44	34	71	500	700
n43	27	69	500	700
n22	27	69	500	710
n12	28	47	500	700

TAB. 2: Échantillons GILD libres de 2008 : évolution de la durée de fusion au cours des cycles laser

Avant le début de ce travail de thèse, une première série d'échantillons GILD avait été réalisée avant 2008 avec deux temps de fusion, 27 et 47ns. Pour chaque temps de fusion des échantillons ont été fabriqués de manière "libre" ou "stabilisée" (voir introduction sur la méthode GILD), avec un nombre de coups allant de 50 à 500 de manière à couvrir une large gamme de concentrations et ainsi mettre en évidence une différence entre échantillons libres et stabilisés, la méthode de fabrication à densité d'énergie du laser constante (stabilisée) étant plus contraignante du point de vue de la fabrication.

Nous définissons la température critique supraconductrice, T_c comme étant la valeur de la température à laquelle l'échantillon atteint les 90% de sa valeur à 4K.

La courbe de résistivité en fonction de la température pour le premier échantillon supraconducteur est montré dans la figure 42 (de [9]), avec en insert la résistance normalisée à la résistance à 4K pour 3 échantillons. Les transitions de résistivité sont assez abruptes, et complètes pour deux échantillons. Dans la partie a de la figure 43, la transition supraconductrice de l'échantillon noté 1 est montré par mesure de résistivité et de susceptibilité. La température d'apparition du diamagnétisme correspond bien au zéro de résistivité. Dans la partie b, les mesures de champ critique H_{c2} sur l'échantillon 1 sont présentées, avec H_{c2} en fonction de la température. Les carrés pleins représentent les données expérimentales de H_{c2} obtenues par rampes en champ magnétique à température fixe, les cercles pleins sont des mesures de T_c à champ fixe et la ligne est la dépendance classique de H_{c2} en fonction de T . Les deux inserts de la partie b montrent les rampes en champ et en température.

Les T_c obtenues pour les échantillons dont la concentration en bore n_B a été mesurée au SIMS sont rappelées en figure 44. L'évolution de T_c en fonction de n_B pour les échantillons de 47ns stabilisés, et 27ns stabilisés, semble similaire : une évolution linéaire puis une saturation aux plus fortes concentration. L'échantillon de 47ns libre a lui comparativement une T_c beaucoup plus élevée. Ceci suggère un effet d'épaisseur, à approfondir par la suite. Comme montré dans le tableau 2, et rappelé dans la présentation de la technique GILD, les échantillons préparés à densité d'énergie laser constante ont des temps de fusion de plus en plus longs au fil des cycles de pulses laser, conduisant à des échantillons

de plus en plus épais.

Mesures STM

Des mesures de la valeur du gap supraconducteur ont été réalisées par F.Dahlem, dans le groupe de H.Courtois, à l'Institut Néel, en 2009. Les résultats sont rapportés dans [48]. L'ensemble des échantillons mesurés sont rappelés dans tableau 3. Leur T_c a déterminée par des mesures de résistivité au PPMS, et ΔT_c donne la largeur de la transition, c'est à dire la différence entre la T_c et la température telle que la résistivité soit nulle.

Echantillon (ns)	Nombre de coups laser	Epaisseur (nm)	T_c (mK)	ΔT_c (mK)
A1	200	30	350	80
B(1,2,3)	500	130	510	40
C1	400	80	490	20

TAB. 3: Echantillons mesurés au STM

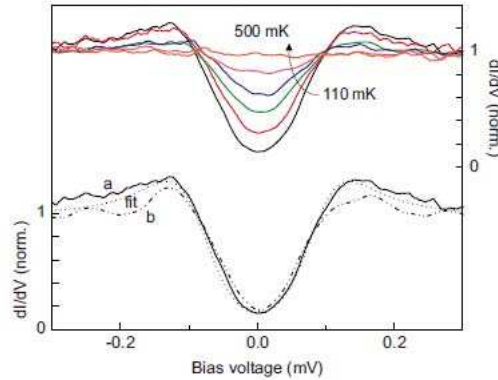


FIG. 45: En bas : conductances différentielles normalisées dI/dV de contacts tunnel sur l'échantillon de Si :B B1, la température de l'échantillon est de 110mK à deux positions a et b distantes de 1 μ m. La ligne en pointillés est un ajustement BCS. En haut : variation dans les spectres dI/dV à différentes températures d'échantillon, allant de bas en haut de 100, 350, 425, 440, 460 et 550mK sur le même échantillon en position a.

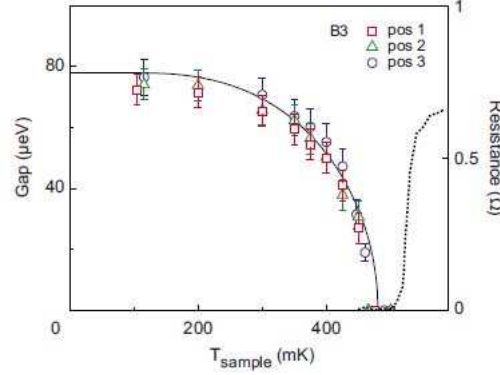


FIG. 46: Axe de gauche : variation de l'énergie du gap supraconducteur en fonction de la température de l'échantillon, pour trois positions sur l'échantillon B3. Les positions 1 et 2 sont distantes de 15nm, et la position 3 est à 100nm. La ligne continue est un ajustement à la théorie BCS. Axe de droite : résistance électrique du même échantillon en ligne pointillée en fonction de la température, mettant en évidence une transition supraconductrice macroscopique avec une $T_c=510\text{mK}$.

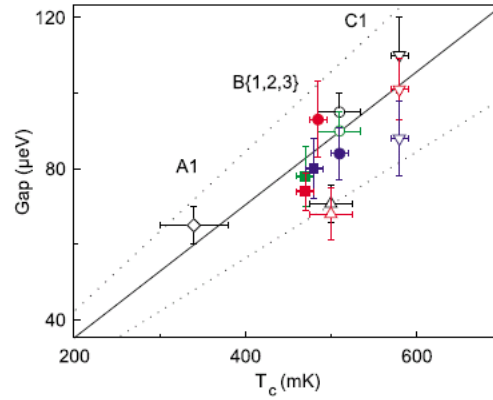


FIG. 47: Dépendance de la valeur du gap extrapolée à température nulle en fonction de la T_c pour les 5 échantillons mesurés.

D'après les T_c mesurées, et les prédictions de la théorie BCS données par $\Delta_0 = 1.76k_B T_c$, où $\Delta(0)$ est la valeur de l'énergie du gap supraconducteur à $T=0$, les valeurs du gap supraconducteur attendues sont de l'ordre du meV. Il est donc nécessaire d'avoir une résolution en énergie inférieure à cette valeur pour pouvoir distinguer le gap. Les mesures de STM ont donc été réalisées en dilution, où une température de l'échantillon de l'ordre de 300mK donne une résolution en énergie de l'ordre de : $2k_B T(300\text{mK}) \approx 50\mu\text{ eV}$. Une température effective est définie, supérieure à la température de base de la dilution, et qui prend en compte différents effets tels que l'énergie apportée localement dans l'échantillon par l'injection d'électrons hors équilibre, du bruit électromagnétique (rayonnement de corps noir), ou d'un couplage électron-phonon faible.

Ces mesures de gap/de spectroscopie au STM consistent à mesurer les caractéristiques $I(V)$ et la conductance différentielle dI/dV d'un courant établi entre une pointe STM et un échantillon à caractériser, portés à une différence de potentiel V . Ici, la pointe utilisée est métallique et placée à distance fixe de l'échantillon. La tension de biais est appliquée et le courant tunnel mesuré. La dérivée numérique donne la conductance différentielle dI/dV . De même, la mesure en ac à fréquence de 2kHz et excitation de $15\mu\text{V}$ permet de mesurer directement conductance différentielle. La dérivée numérique de la caractéristique $I(V)$ et la mesure directe de dI/dV donnent des résultats similaires.

En figure 45, les courbes du bas représentent la conductance différentielle dI/dV en fonction de la tension de biais pour l'échantillon B1. Les mesures ont été réalisées en deux positions, a et b, distantes d'environ $1\mu\text{m}$. Cette distance est plus grande que la longueur de corrélation (3nm) estimée dans [28]. Le fit BCS est représenté en pointillés. On observe deux pics de cohérence à $|V|=0.13\text{mV}$, aux deux positions mesurées. La couche de Si :B semble donc être plutôt homogène. Les courbes du haut de la figure 45 montrent les spectres obtenus en position a, en fonction de la température variée de 110mK à 530mK . Ces courbes permettent d'obtenir $\Delta(T)$

En figure 46, les valeurs de gap mesurées en fonction de la température, pour plusieurs positions, sont reportées, avec en ligne continue un fit BCS $\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1.74(1 - \frac{T}{T_c})^{1/2}$ en bon accord avec les données expérimentales.

Enfin en figure 47, pour l'ensemble des échantillons mesurés, les valeurs de gap extrapolées à température nulle sont reportées en fonction des T_c . La ligne continue montre le fit BCS $\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1.76$, et les lignes de tirets les déviations à $\pm 20\%$. Pour les symboles pleins, les T_c sont déduites des mesures de spectroscopie. Pour les symboles creux, les T_c sont mesurées par résistivité. Pour les échantillons B1 et C1, les données représentées par des cercles et triangles sont mesurées à des distances macroscopiques, c'est à dire lors de runs différents. Les données triangle de l'échantillon B2 ont été mesurées à $0.5\mu\text{m}$ d'écart, et enfin les carrés représentent les données de la figure 46. Les données expérimentales avec leurs barres d'erreur sont en bon accord avec le fit BCS. Sur un échantillon, il y a au maximum $\pm 10\%$ de variation du valeur du gap, même variation à plus ou moins grande échelle. Notons cependant l'existence de valeurs inférieures à la valeur du gap donnée par BCS, ce qui est théoriquement impossible dans un cadre BCS strict d'un supraconducteur classique avec un seul gap.

L'ensemble des mesures réalisées : l'allure des conductances différentielles, l'évolution de la valeur du gap en fonction de la température et la valeur du gap à température nulle en fonction de la température critique, sur différents échantillons, en différents endroits et à différents moments, montrent un bon accord avec un supraconducteur de type BCS en couplage faible.

Les premiers échantillons supraconducteurs ont donc un couplage de type faible, avec une valeur de gap en accord avec BCS, et deux paramètres ont été identifiés pour influencer la supraconductivité de Si :B : la concentration en bore, et l'épaisseur des couches.

Afin de déterminer indépendamment l'influence de chaque paramètre, nous nous sommes focalisés dans un premier temps sur des couches de 47ns "stabilisées" (à densité d'énergie laser ajustée pour garder un temps de fusion constant au cours des pulses laser) pour étudier plus finement le rôle de la concentration en bore, en particulier la concentration critique d'apparition de la supraconductivité. Dans un deuxième temps, des séries de couches GILD "stabilisées" à épaisseur variables ont été réalisées pour étudier l'influence de l'épaisseur sur la supraconductivité.

Mesures sur deux séries à 80nm

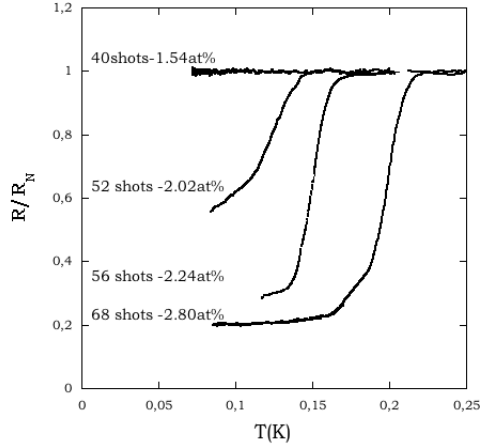


FIG. 48: *Evolution des courbes de résistivité normalisées en fonction de la température pour les plus faibles dopages réalisés*

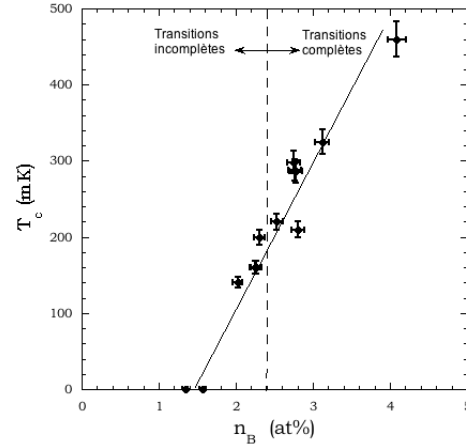


FIG. 49: *Evolution de la température critique en fonction de la concentration en bore*

Suites aux mesures initiales de 2008, une étude approfondie de l'influence de la concentration en bore sur la supraconductivité sur des échantillons de 47ns stabilisés a été menée. Deux séries d'échantillons ont été réalisées : une première qui couvre une large gamme de concentrations, de 2 à 10at.% (série 20090707), et une série allant de 0.5 à 3at.% pour étudier la concentration critique d'apparition de la supraconductivité (série 20091123).

Les mesures initiales sur les échantillons de 47ns de 2008 laissaient penser à une concentration critique de l'ordre de 2at.%, avec des transitions supraconductrices complètes en résistivité. Les résultats obtenus sur la série 20091123 aux plus faibles concentrations, montrés en figure 48, laissent penser à une apparition un peu plus graduelle de la supraconductivité caractérisée par des transitions incomplètes avec une résistance résiduelle entre 1.4 et 2at.%, puis complètes au-delà. L'évolution de la T_c avec n_B est montrée en figure 49 : malgré le peu d'échantillons mesurés à faible concentration, on remarque un bon accord entre les 2 séries, avec une pente comparable qui laisse penser à une apparition de la supraconductivité à une concentration inférieure à 2at.%. L'origine de la valeur critique reste à déterminer.

Le faible nombre d'échantillons mesurés dans la série 20091123 s'explique par la présence d'oxyde de silicium à la surface des échantillons, qui a rendu la réalisation de contacts à la laque argent difficile et a induit de trop fortes résistances de contacts.

Influence de l'épaisseur

Les séries de Si :B de 2008 et 2009 ont permis de déterminer l'allure générale de la courbe de la T_c en fonction de n_B pour une épaisseur donnée de 80nm.

L'étape suivante a donc été d'étudier l'influence de l'épaisseur.

Des première indications ont été obtenues à partir des échantillons de la série initiale de 2008, à savoir

que, à une concentration donnée, la T_c dépend de l'épaisseur. Il restait donc à quantifier cet effet. Les questions en suspens étaient également de savoir comment varierait en fonction de l'épaisseur la concentration critique pour induire la supraconductivité dans les couches de Si :B, et quelle serait la valeur maximale de T_c qu'il serait possible d'obtenir. Enfin, pour les échantillons les plus fins, dans le cadre de la transition supraconducteur-métal ou isolant, si on pourrait supprimer la phase supraconductrice par effet dimensionnel.

Début 2012, différentes séries ont été réalisées avec des concentrations en bore variées de 0.5 à 12at.% et des épaisseurs allant de 20 à 200nm. Tous ces échantillons ont été fabriqués avec une lithographie simple Ti/Au, sans nitruration.

Mesures de résistivité

Huit séries d'épaisseurs différentes ont été mesurées en dilution.

Allure des transitions

Deux types de familles de transitions ont été obtenues, des transitions complètes pour les épaisseurs faibles (50), et des transitions partielles, souvent multiples dans une gamme de concentrations pour les couches plus épaisses (51). Les courbes de résistivité sont normalisées à la résistivité obtenue dans l'état normal. Cependant dans les séries d'épaisseurs plus faibles, les échantillons aux plus faibles concentrations n'ont pas encore été mesurés et pourraient faire apparaître des transitions incomplètes. On peut en tous les cas se demander si cet effet est réel, s'il existe bien pour une gamme de concentrations une résistivité résiduelle pourrait éventuellement être interprétée dans le cadre des transitions supraconducteur-métal, ou, au vue de l'étendue de la zoologie des transitions résistives, si ces transitions incomplètes ne seraient pas des transitions multiples, avec une résistance nulle dans une gamme de températures inférieures à celles atteignables par nos dispositifs.

Evolution de la T_c avec l'épaisseur

L'allure générale de la T_c en fonction de la concentration en bore obtenue sur les échantillons à 47ns/80nm est confirmée pour toutes les épaisseurs mesurées, comme le montre la figure 52. On montre ainsi clairement que la T_c dépend de n_B mais également de d avec une concentration critique qui se décale vers des valeurs supérieures lorsque l'épaisseur est diminuée. C'est là un résultat très étonnant pour un métal pour lequel la T_c est définie par λ qui ne dépend que de n_B . Des effets d'épaisseur sont observés dans les systèmes désordonnés mais comme on le verra, Si :B ne rentre pas dans ce cadre.

La concentration en bore est mesurée au SIMS pour les séries à 47ns, et estimée par l'IEF, en fonction de l'épaisseur. Les épaisseurs sont estimées à partir de la durée de fusion, et les concentrations estimées en supposant un taux d'incorporation constant à chaque coup laser ([14]).

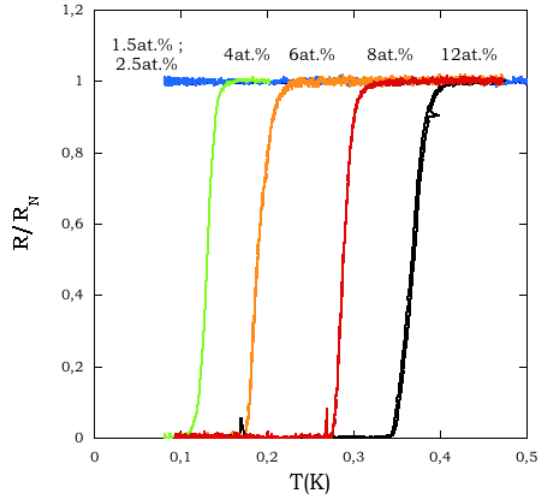


FIG. 50: Série 23ns

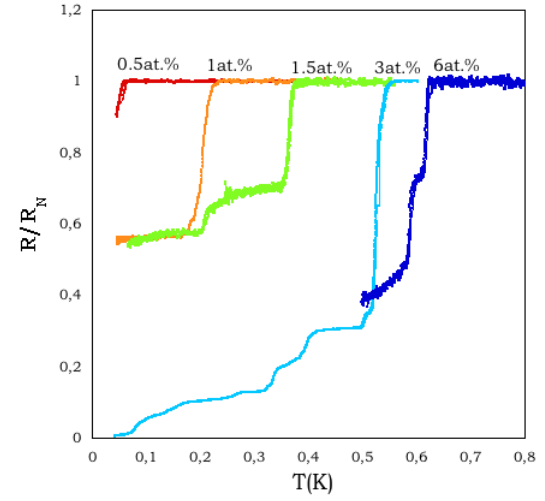


FIG. 51: Série 122ns

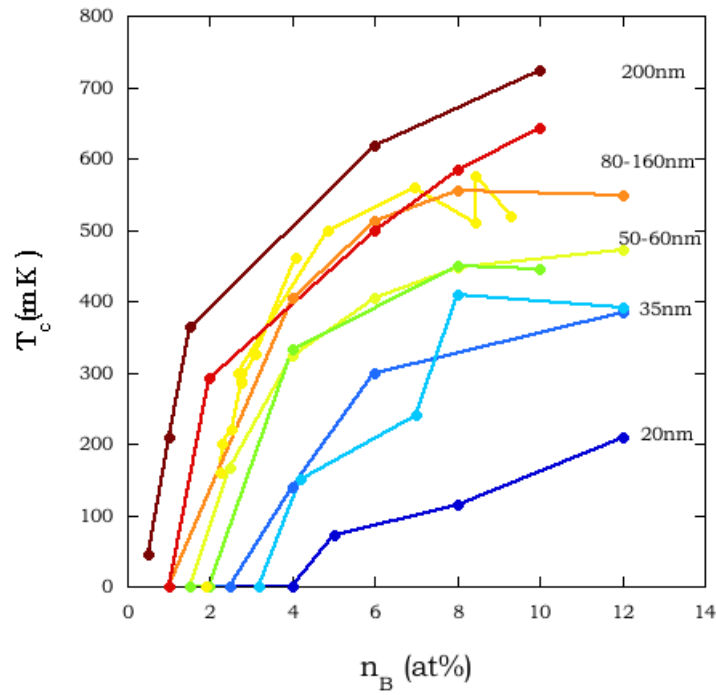


FIG. 52: Evolution de la température critique en fonction de la concentration en bore, pour différentes épaisseurs

PLIE

PLIE : Si :B

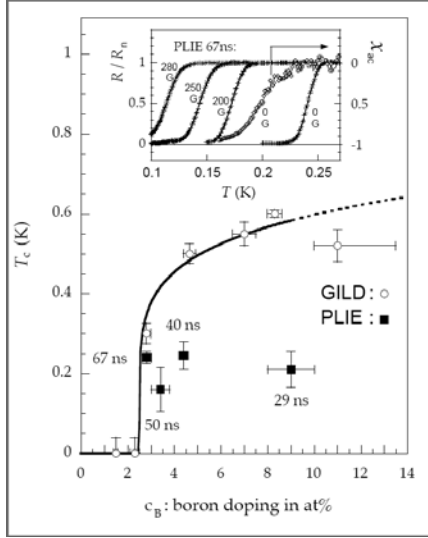


FIG. 53: Comparaison entre les échantillons GILD et PLIE; en insert : résistance normalisée et susceptibilité en fonction de la température à différents champs magnétiques

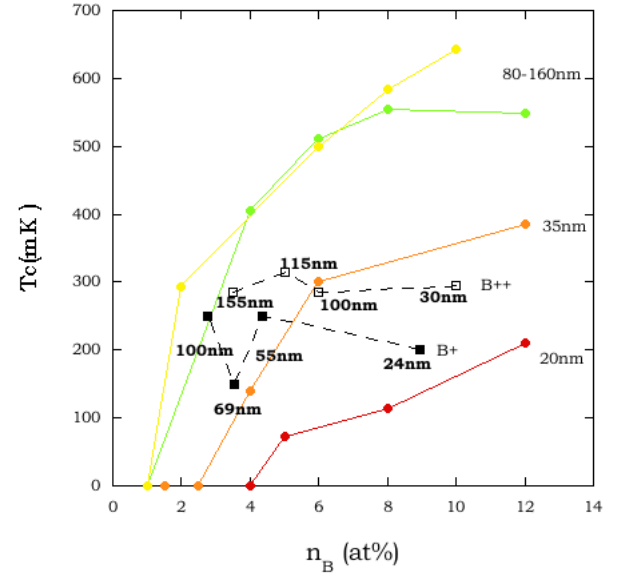


FIG. 54: Evolution de la température critique en fonction de la concentration en bore pour des PLIE implantés à différentes doses et pour des GILD à différentes épaisseurs

Des échantillons de Si :B pré-implantés par la méthode PLIE ont également été mesurés, et en cours de publication dans [27].

On note B^+ ceux implantés avec une dose de $2.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, et B^{++} ceux implantés à $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Pour les échantillons B^+ , les mesures faites en résistivité ont été réalisées avec des contacts à la laque argent, ou en susceptibilité. Pour les échantillons B^{++} , des dépôts de contacts titane/or ont été nécessaires après quelques tentatives infructueuses à la laque argent dues à l'oxyde de surface. Les échantillons mesurés ont permis de réussir à reproduire des échantillons de Si :B supraconducteurs, avec une méthode de fabrication plus facilement accessible à d'autres groupes que le GILD.

Les premiers résultats obtenus sur B^+ sont montrés dans la figure 53 extraite de [27]. On y montre la comparaison de l'évolution de T_c en fonction de n_B entre les séries "classiques" GILD à 47 ns/80 nm, et les échantillons PLIE B^+ . Alors que les échantillons GILD suivent l'évolution linéaire puis la saturation à forte concentration décrite précédemment, les échantillons PLIE montrent une T_c similaire pour tous les échantillons mesurés. Dans l'insert de la figure 53, on montre la résistance normalisée à la résistance dans l'état normale pour un échantillon à 67 ns, à différents champs magnétiques, avec la courbe de susceptibilité. L'onset de susceptibilité correspond bien au zéro de résistivité.

Cependant, comme expliqué précédemment dans l'introduction sur la technique PLIE, pour faire varier le dopage des PLIE, il est nécessaire de faire varier leur épaisseur, à dose constante. On retrouve les deux paramètres dopage et épaisseur, qui ici semblent se compenser pour donner une T_c similaire à dose implantée constante. Dans la figure 52, on représente la T_c en fonction de n_B pour B^+ et B^{++} . À titre de comparaison on reporte également quelques séries GILD à épaisseurs variées. Pour les B^+ , on

obtient une T_c qui varie peu autour de 200mK, et pour les B^{++} , une T_c de l'ordre de 300mK pour tous les échantillons mesurés. Ceci suggère que la T_c est définie par la dose. Bien que pour ces échantillons PLIE, deux paramètres soient variés à chaque fois, on remarque néanmoins qu'à concentration et épaisseur équivalentes, les échantillons PLIE ont des T_c inférieures à celles obtenues pour le GILD. Les T_c deviennent néanmoins comparables pour les échantillons PLIE les plus fins.

La T_c des échantillons PLIE semble ne dépendre que de la dose initialement implantée. Une étude systématique comme celle menée sur les GILD, avec un paramètre fixe, est nécessaire avant une conclusion plus avancée.

PLIE : autres dopants

Comme mentionné précédemment, d'autres dopants ont été testés afin d'étudier l'influence du type de dopant sur la supraconductivité du silicium. Seul le silicium dopé au phosphore et à l'arsenic ont montré aux rayons X un pic de diffraction pour la couche dopée, indiquant la présence d'une structure cristalline (voir introduction sur la méthode de dopage PLIE). Plusieurs échantillons de ces types ont été mesurés, sans montrer de trace de supraconductivité.

Loi d'échelle entre température critique et concentration

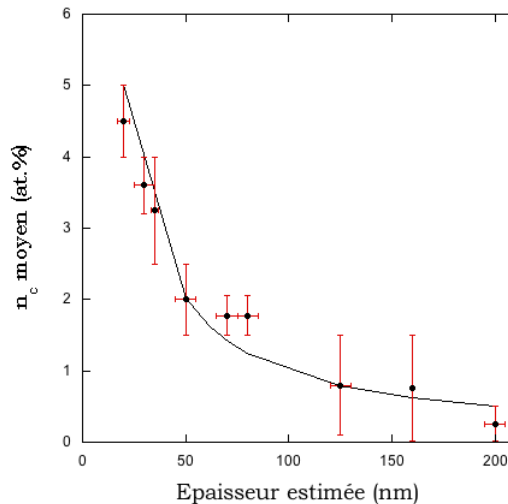


FIG. 55: Evolution de la concentration critique moyenne en bore (cercles) en fonction de l'épaisseur de la couche dopée. Les barres d'erreur horizontales correspondent à la dispersion d'épaisseur sur chaque série mesurée, et les barres d'erreur verticales correspondent aux gammes de concentration plausibles expérimentalement pour n_c .

Loi de puissance

D'après le graphe 52, toutes les séries d'échantillons GILD à épaisseur différentes semblent suivre une loi de puissance de la forme suivante :

$$T_c \propto \left(\frac{n_B}{n_c(d)} - 1 \right)^\alpha \quad (36)$$

où n_c est la concentration critique d'apparition de la supraconductivité à une épaisseur d donnée, et α est un exposant empirique. Cette loi de puissance phénoménologique a déjà été observée dans le C :B ([10]) et reportée dans les Si :B GILD de 80nm dans [28], avec $\alpha = 0.5$ et $n_c = 2 \text{ at.}\%$. La valeur de l'exposant dépend très sensiblement de la valeur de n_c , et n_c ne peut pas être déterminé précisément.

Essayons néanmoins de déterminer une gamme d'exposants α pertinents expérimentalement. Pour cela, pour chaque série, on détermine une gamme de concentrations dans laquelle n_c peut se situer. Par exemple d'après le graphe 48, pour la série à 47ns de 2009, n_c se situe entre 1.5 et 2.05 at.%. Arbitrairement, on détermine un n_c moyen comme étant la valeur moyenne de la gamme de concentration proposée (ce qui est sous estimé pour les échantillons plus épais que 80nm, et surestimé pour les échantillons sous 70nm). Pour cette valeur moyenne, on calcule le α moyen correspondant. On obtient une gamme de α possible pour toutes les séries : $0.35 < \alpha < 0.70$, qui comprend bien la valeur de 0.5 utilisée dans [28].

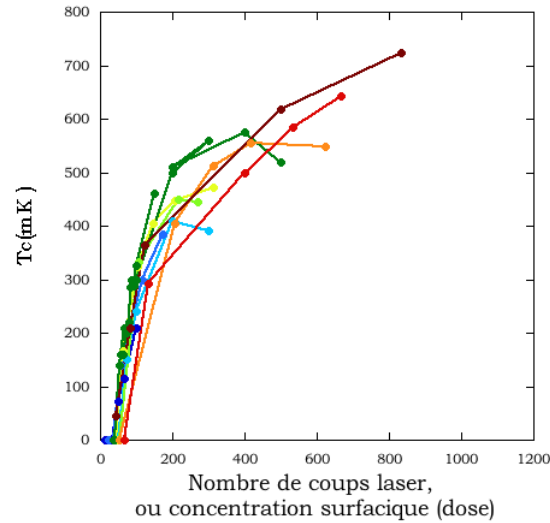


FIG. 56: Evolution de la température critique en fonction du nombre de coups laser, soit la dose, pour différentes épaisseurs

On peut ensuite tracer n_c en fonction de l'épaisseur de la couche en figure 55. Cette concentration critique est clairement inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche, avec un préfacteur de l'ordre de 100at.%.nm. En première approximation, on peut donc dire :

$$n_{Bonset} = \frac{100}{d} \quad (37)$$

$$n_{Bonset} * d = 100 \quad (38)$$

$$\text{dose critique} = \text{constante} \quad (39)$$

avec $n_{B_{onset}}$ la concentration critique d'apparition de la supraconductivité pour une épaisseur donnée, et d l'épaisseur. La dose critique d'apparition de supraconductivité est donc indépendante de l'épaisseur. C'est ce qu'on observe dans la figure 56, où l'on obtient une courbe universelle pour toutes les séries mesurées : la T_c est représentée en fonction du nombre de coups laser, qui est équivalent à la dose (ou concentration surfacique). En effet, la concentration est estimée à partir du taux d'incorporation, qui est une densité surfacique $N_B = n_B \times d$ qui ne dépend que du nombre de coups laser (équation 2 de [14]), et de l'épaisseur estimée :

$$N_B(cm^{-2}) = 1.1 \times 10^{14} n_{laser} \quad (40)$$

valable jusqu'à environ 200 coups laser.

En supposant que la concentration suive cette loi simple, sans épaisseur de coupure, ou saturation à grande épaisseur, il faudrait doper de manière homogène en bore sur $50\mu m$ d'épaisseur (soit 250 fois plus épais que la couche la plus épaisse actuellement réalisée) pour atteindre une concentration critique de l'ordre de la transition métal-isolant et ainsi se retrouver dans un régime comparable au diamant supraconducteur. De même, des études à des épaisseurs inférieures à 20nm sont nécessaires pour déterminer l'épaisseur minimale nécessaire pour déclencher la supraconductivité. D'un point de vue purement technique, l'épaisseur minimale analysable au SIMS est légèrement supérieure à 5nm (voir l'introduction sur le SIMS).

On peut réécrire l'équation (36) de la manière suivante :

$$T_c \propto \left(\frac{n_B \times d}{n_0} - 1 \right)^\gamma \quad (41)$$

$$T_c = f(n_B \times d) \quad (42)$$

où n_0 est la dose critique d'apparition de la supraconductivité, et $\gamma \approx 0.3 - 0.7$. Cette dernière loi retranscrit bien l'effet observé en figure 56, où la T_c ne dépend que de la dose.

Il existe donc deux manières de détruire la supraconductivité dans Si :B : soit en réduisant la quantité de dopant (figures 52), soit en réduisant l'épaisseur. Ce dernier point est particulièrement intéressant car il fait clairement apparaître des effets de dimensionalité : bien que l'on dope au-delà de la limite de solubilité, à des concentrations élevée, la T_c diminue quand même avec l'épaisseur.

Il reste à comprendre pourquoi la dose semble être le paramètre important.

Un dernier point à mentionner serait la possibilité d'une transition Berezinsky-Kosterlitz-Thouless, qui intervient lorsque les fluctuations de phase, qui apparaissent pour une densité d'électrons supraconducteurs faible, deviennent non négligeables. La température de transition BKT est notée T_θ^{max} , et

devient non négligeable lorsque $\frac{T_\theta^{max}}{T_c} \gg 1$. Comme expliqué dans [49], T_θ^{max} est reliée à l'amplitude des fluctuations de phase, dont on peut montrer que l'énergie caractéristique V_θ peut se mettre en régime 2D sous la forme : $V_\theta = \frac{d\Phi_0^2}{8\pi\mu_0\lambda^2}$. Ceci donne une température de transition BKT de l'ordre de $10^5 K$. Une telle transition n'est donc pas pertinente dans notre étude.

Mesures de champ critique supraconducteur

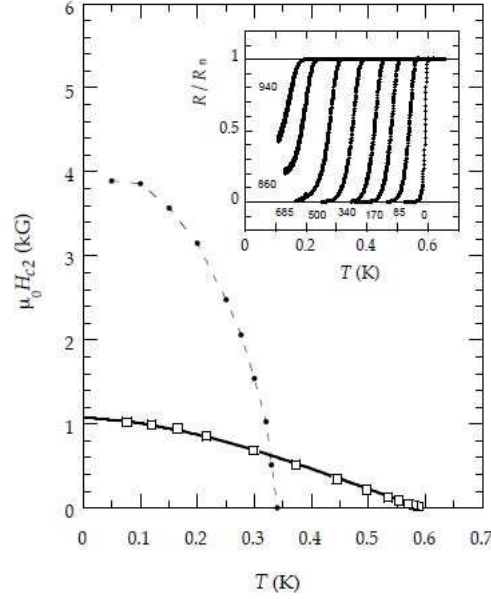


FIG. 57: *Dépendance du champ critique en fonction de la température d'après les mesures de magnéto-transport montrées en insert, carrés. Ligne continue : fit à partir de la théorie sur supra en limite sale.*

Les premières mesures de champ critique supraconducteur sont présentés dans [9] (voir figure 43). Dans les deux cas, H_{c2} mesuré par magnéto-transport avec un champ orthogonal à la couche dopée. avec l'équation de Gor'kov linéarisée sans effet de spin [50]

$$h(t) = (1 - t) \left(-\frac{dh}{dt} \right)_{t=1} \quad (43)$$

$$t = \frac{T}{T_c} \quad (44)$$

$$h(t) = \frac{H_{c2}(T)}{H_c(0)} \quad (45)$$

Dans [28], une première estimation du libre parcours moyen l , et de la longueur de cohérence ξ est faite à partir des mesures de H_{c2} et de résistivité, que l'on développe plus bas. Cette analyse a conduit à la conclusion que $\xi > l$, et donc que Si :B est un supraconducteur sale.

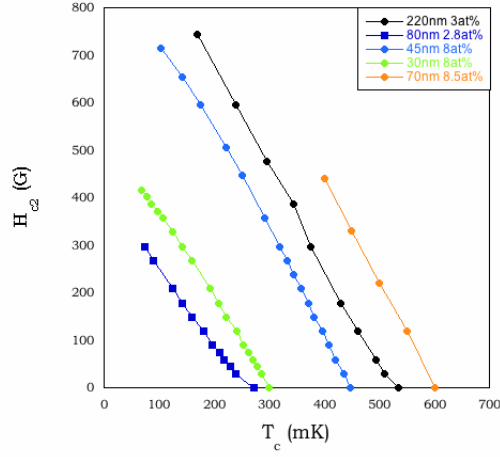


FIG. 58: Evolution du champ critique en fonction de la température pour différents échantillons mesurés. La pente dH/dT semble rester constante par rapport à l'épaisseur de l'échantillon ou son dopage en bore.

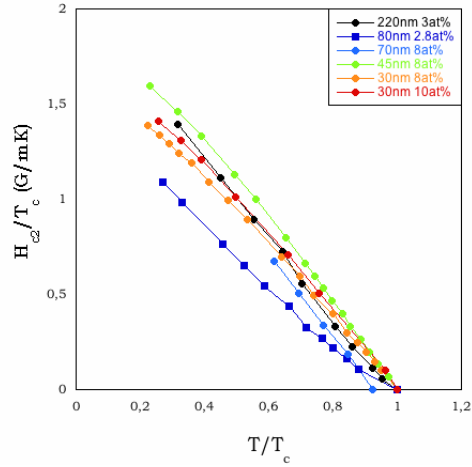


FIG. 59: Evolution du champ critique en fonction de la température critique normalisés par la température critique à 0G

Les mesures de H_{c2} de 12 échantillons supplémentaires ont été réalisées en dilution avec un champ orthogonal à la couche, à concentrations et épaisseurs différentes. Parmi ces 12 échantillons, 9 comportent des contacts Ti/Au. Comme le montre la figure 58, les courbes $H_{c2}(T)$ se décalent progressivement lorsque la T_c diminue, mais la pente dH_{c2}/dT semble rester quasi constante. En effet, comme le montre la figure 59, où on trace le H_{c2} en fonction de la température, normalisés à la T_c à 0 Gauss, toutes les courbes se superposent.

En limite sale, le H_{c2} est relié au libre parcours moyen l et à la longueur de cohérence ξ (eq(5.45) p

162 de [36], [51]) :

$$\mu_0 H_{c2} \approx \frac{3\Phi_0}{2\pi^2 l \xi} \quad (46)$$

En remplaçant ξ par son expression (53), on obtient l'expression suivante pour H_{c2} en limite sale :

$$\mu_0 \frac{H_{c2}}{T_c} = \frac{3m^* \Phi_0 \times 1.76 k_B (1 + \lambda_{e-ph})}{2\pi \hbar^2} \times \frac{1}{k_F l} \approx \frac{2.5}{k_F l} \frac{m^*}{m_e} [T/K] \quad (47)$$

en prenant $\lambda_{e-ph} = 0.3$.

La mesure de $\frac{H_{c2}}{T_c}$ est une première mesure de $k_F l$. On obtient des $k_F l$ de l'ordre de 10 pour tous les échantillons.

Nous avons utilisé également une deuxième approche pour le calcul des $k_F l$, en utilisant les valeurs des résistivités obtenues. En effet, pour chaque échantillon avec contact Ti/Au dont le H_{c2} a été mesuré et dont la résistivité a été calculée d'après une géométrie de contacts contrôlée, on calcule le libre parcours moyen et la longueur de cohérence dans le cadre d'un modèle électron libre avec une masse effective moyenne m^* de l'ordre de 0.3.

Dans le cadre du modèle électron libre, on peut écrire :

$$k_F = \frac{\sqrt{2m^* E_F}}{\hbar} \quad (48)$$

où k_F est le vecteur de Fermi et E_F l'énergie de Fermi du système. Du vecteur de Fermi, on peut déduire un nombre de porteurs n en présence dans le système :

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (49)$$

On prend $n = n_B \approx 10^{21} \text{cm}^{-3}$ pour obtenir :

$$k_F \sim 3 \times 10^9 \text{m}^{-1} \quad (50)$$

$$E_F \sim 1 \text{eV} \quad (51)$$

En introduisant :

$$v_F = \frac{\hbar}{m^*} k_F \sim 10^4 \text{cm/s} \quad (52)$$

On peut en déduire une longueur de cohérence ξ dans le sens de Ginzburg-Landau (d'après [36], eq(4.41) p125), en supposant que dans la plupart des matériaux, pour $T \ll T_c$, $\xi_0 \approx \xi$, et pour une T_c de l'ordre de 0.5K.

$$\xi = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta (1 + \lambda)} \sim 3 \mu\text{m} \quad (53)$$

où ξ est renormalisé par $\lambda = 0.3$, la valeur du couplage électron-phonon, calculée dans [9], et Δ la valeur du gap supraconducteur selon BCS. On peut de même donner une valeur de λ_L :

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n q^2}} \sim 0.1 \mu\text{m} \quad (54)$$

Et en déduire ainsi une valeur du paramètre d'Abrikosov κ :

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_0} \sim 0.033 < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (55)$$

Intrinsèquement, Si :B est donc un supraconducteur de type I. Cependant, à partir des mesures de résistivité, on peut enfin calculer un libre parcours moyen l et le $k_F l$ correspondant. En prenant :

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau} \sim 100\mu\Omega.cm \quad (56)$$

On peut en déduire :

$$l = \frac{v_F}{\rho e^2} \left(\frac{m^*}{n} \right) \sim 0.5 \times 10^{-2} \mu m \quad (57)$$

On a donc $\xi > l$, donc la supraconductivité Si :B est en limite sale. On réécrit κ dans cette limite :

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{l} \sim 20 \quad (58)$$

Si :B est donc intrinsèquement un supraconducteur de type I, mais par effet d'impuretés, en limite sale, il devient de type II. On peut enfin donner une valeur de $k_F l$:

$$k_F l = \frac{\hbar(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}}{ne^2 \rho} \quad (59)$$

où ρ est la résistivité mesurée. On retrouve ainsi des $k_F l$ de l'ordre de 10.

Les valeurs de $k_F l$ calculées par la résistivité ou H_{c2} sont globalement du même ordre de grandeur, et varient assez peu d'un échantillon à l'autre, sans corrélation avec le taux de dopage ou l'épaisseur.

Le désordre n'est donc pas un paramètre pertinent dans notre étude.

Pour résumer les paramètres importants de notre supraconducteur, nous trouvons que :

$$\xi > \sqrt{\xi l} \sim d > l \quad (60)$$

Cette relation a été vérifiée dans toutes les couches mesurées, dont l'épaisseur a été variée de 35 à 220nm et les concentrations en bore de 2 à 10 at.%. On récapitule dans le tableau ci-dessous une partie des résultats obtenus. Les concentrations et épaisseurs sont déterminées par mesures SIMS, les ξ sont obtenus à partir de la formule (53), l à partir de (57), et $\sqrt{\xi l}$ à partir de (46).

Les couches de Si :B sont donc intrinsèquement des supraconducteurs de type I qui deviennent de type II par effet d'impuretés. Comme $\sqrt{\xi l} \sim d$, on s'attend à avoir un supraconducteur de type 2D. Cependant, en regardant plus précisément $d/\sqrt{\xi l}$, on voit que ce ratio varie entre 0.1 pour les échantillons les plus fins, et 4 pour les échantillons les plus épais et à plus forte T_c .

$n_B(\text{at.}\%)$	$d(\text{nm})$	$\xi (\mu\text{m})$	$l (\mu\text{m})$	$\sqrt{\xi l}(\mu\text{m})$
3,0	220	2,4	$1,9 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-2}$
6,0	100	6,4	$1,1 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-2}$
6,2	35	8,7	$4,05 \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^{-2}$
8,0	35	6,8	$2,48 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-2}$
8,0	45	4,5	$2,45 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-2}$

L'aspect bidimensionnel peut également être étudié par les mesures de dépendances angulaires de H_{c2} .

Mesures de dépendance angulaire $H_{c2}(T_c)$

Des mesures de dépendance angulaire de H_{c2} ont été réalisées sur un échantillon de 80ns et 417 coups laser (soit environ 125nm d'épaisseur, et 8at.%) de $T_c = 520\text{mK}$, dans dispositif refroidi à l' ^3He avec un moteur pour une rotation angulaire avec une précision de l'ordre de $0,01^\circ$. La mesure de $H_{c2}(\theta)$ réalisée à 0.4K est montrée en figure 60. On définit $\theta = 0$ comme étant la direction parallèle, et $\theta = 90^\circ$ la direction orthogonale à la couche mince; θ est donc l'angle que fait le champ magnétique avec la couche.

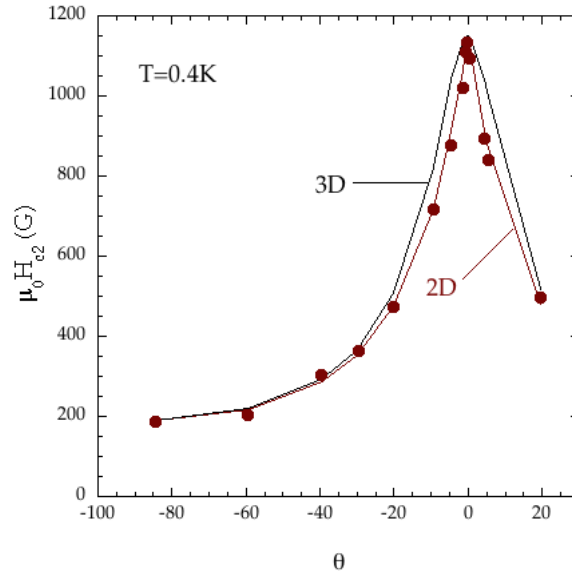


FIG. 60: Evolution de H_{c2} en fonction de l'angle du champ magnétique par rapport à l'échantillon, à $T=0.4\text{K}$. Les données expérimentales sont en noir, et le fit théorique en rouge.

Les données expérimentales sont les points rouges, la ligne rouge est le fit théorique 2D obtenu avec la formule suivante (Tinkham) :

$$\left| \frac{H_{c2}(\theta)\sin(\theta)}{H_{\parallel}} \right| + \left(\frac{H_{c2}(\theta)\cos(\theta)}{H_{\perp}} \right)^2 = 1 \quad (61)$$

En noir, on représente également le fit 3D (tiré de l'anisotropic mass model), donné par :

$$\left(\frac{H_{c2}(\theta)\sin(\theta)}{H_{\parallel}} \right)^2 + \left(\frac{H_{c2}(\theta)\cos(\theta)}{H_{\perp}} \right)^2 = 1 \quad (62)$$

L'écart non négligeable entre le fit 3D et les données, ainsi que le total accord entre les données expérimentales et le fit 2D permettent de conclure que nos couches minces ont un comportement de type 2D. Comme souligné dans [52] et montré par [53], dans le cas de films minces supraconducteurs avec une épaisseur inférieure à la longueur de corrélation $d \ll \xi$, le H_{c2} vérifie la formule (61). Les données expérimentales étant en accord total avec cette formule théorique, on retrouve donc le résultat obtenu par les mesures de H_{c2} à savoir $\xi > \sqrt{\xi l} \sim d > l$.

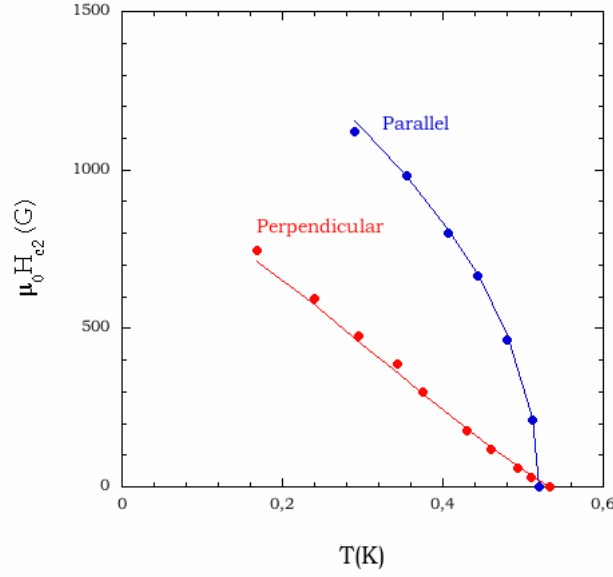


FIG. 61: Valeurs de H_{c2} en fonction de T pour un champ orthogonal (points rouges) et parallèle (points bleus) à la couche. Les courbes de fit sont réalisées avec les équations données dans le texte.

On représente l'évolution en température de H_{c2} en figure 61, pour les orientations orthogonale (cercles rouges) et parallèle (cercles bleus) à la couche. Les courbes expérimentales obtenues sont ajustées par les lignes rouge (champ orthogonal) et bleue (champ parallèle) par la formule suivante :

$$H_{c2,\parallel}(T) = \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \times \frac{\sqrt{(3)\Phi_0}}{\pi d \xi_{ab}} \quad (63)$$

$$H_{c2,\perp}(T) \propto 1 - \frac{T}{T_c} \quad (64)$$

avec $\xi_{ab} \approx \sqrt{\xi_0 l}$. Les mesures de H_{c2} ont donc permis de conclure sur une supraconductivité de type 2, et bidimensionnelle. Des mesures supplémentaires sur des échantillons plus épais sont à réaliser afin de vérifier une éventuelle transition d'un régime 2D à un régime 3D.

Cet aspect 2D, ainsi que l'influence de l'épaisseur sur la T_c , nous ont amenés à considérer le Si :B dans le cadre des matériaux à transitions supra-isolant dans le cas des films minces supraconducteurs désordonnés. C'est l'objet du chapitre suivant. Enfin, on s'attend à avoir $d^2 = \frac{6\Phi_0 H_{\perp}}{\pi H_{\parallel}^2}$, soit ici environ

80nm, largement inférieur aux 125nm de l'échantillon mesuré. C'est un point que nous discuterons à la fin de ce chapitre.

Introduction à la supraconductivité

de type 2D

Transition supraconducteur-(métal)-isolant

Comme on l'a rappelé précédemment, le diamant très fortement dopé au bore, supraconducteur subit une transition supraconducteur-isolant (TSI) avec comme paramètre la densité électronique. La densité critique de supraconductivité coïncide avec la transition métal isolant. Le silicium quant à lui subit tout d'abord une transition métal-isolant à 10^{18}cm^{-3} , puis une transition métal-supraconducteur à 4.10^{21}cm^{-3} . Nous avons montré précédemment que la densité électronique était un paramètre régissant cette transition, mais aussi l'épaisseur de la couche dopée. Nous avons enfin montré l'existence de lois d'échelles de la T_c en fonction de la ces différents paramètres. Ce dernier point a été tout particulièrement étudié dans les TSI. Il est donc légitime de se demander si Si :B peut lui aussi être décrit par les théories décrivant les TSI.

L'objet de ce chapitre est de passer brièvement en revue les résultats et théories principales concernant les TSI, en insistant sur l'aspect loi d'échelle $T_c=f(n_B)$, qui est le point commun avec notre composé. Pour une revue détaillée, voir [54].

La TSI : une transition de phase quantique

Dans l'état fondamental à $T=0$, les électrons du système au niveau de Fermi peuvent être localisés (c'est le cas des isolants), ou délocalisés (dans le cas des métaux). La supraconductivité a été largement étudiée dans un premier temps dans les métaux, avec une transition de l'état supraconducteur vers état métallique normal. La supraconductivité de certaines couches minces a également été étudiée, et une transition directe entre l'état supraconducteur et isolant a été mise en évidence, notamment dans le bismuth amorphe : figure 62. L'état isolant n'étant défini strictement qu'à $T=0$, les TSI sont des transitions d'un état fondamental à l'autre. Les TSI peuvent être gouvernées par différents paramètres tels que la densité électronique (transition de Mott), l'épaisseur, le désordre (transition d'Anderson), ou encore le champ magnétique appliqué.

Différent types de désordres

L'effet du désordre dans les métaux, aussi bien que sur la T_c d'un matériau supraconducteur est un problème largement étudié. Initialement, Anderson a proposé le théorème suivant : l'introduction d'un faible désordre par des impuretés non magnétiques dans un matériau supraconducteur a peu d'effet sur la T_c . Ce théorème ne s'est révélé valide que dans le cas de matériaux faiblement désordonnés. La quantification du désordre a été introduite par la suite par le paramètre $k_F l$: s'il est de l'ordre de 10 ou plus, le matériau est très peu désordonné, s'il est de l'ordre de 1, est il très désordonné. Ioffe et Regel ont ensuite proposé le critère suivant dans le cas des transitions métal-isolant (TMI) : dans un système 3D sans interaction avec un $k_F l$ de l'ordre de 1, la transition métal-isolant est induite par le désordre, c'est à dire que le désordre est suffisamment important pour localiser électrons. C'est la localisation d'Anderson.

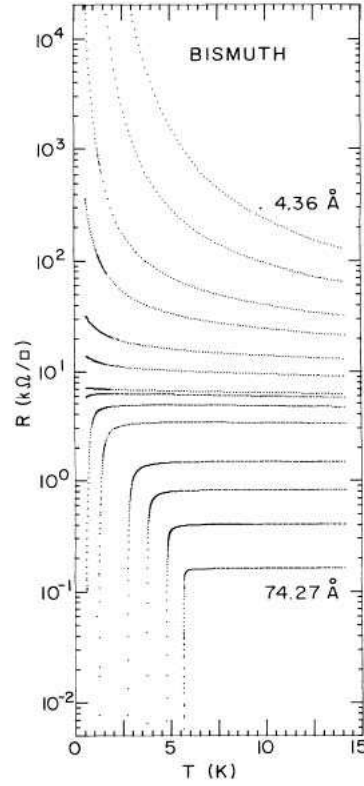


FIG. 62: Courbes $R(T)$ pour des échantillons bismuth amorphe à épaisseurs différentes.

A priori deux types de désordre sont à distinguer : le désordre homogène et le désordre granulaire. Le potentiel du désordre homogène varie sur une échelle de l'ordre atomique. Le désordre de type granulaires est caractérisé par des îlots supraconducteurs de taille caractéristique b , dans une matrice isolante.

Une manière expérimentale d'identifier le type de désordre dans un échantillon est de mesurer les courbes $R(T)$ à différentes épaisseur. Dans le cas du plomb, montré en figure 63 : on montre à gauche un échantillon granulaire pour lequel la T_c ne varie pas, et à droite un échantillon homogène avec la T_c détruite par épaisseur qui diminue, donc le désordre qui augmente.

D'un point de vue théorique, dans le cas d'un désordre granulaire, les grains doivent être suffisamment gros pour pouvoir développer une supraconductivité de bulk, indépendamment de leur environnement isolant. On définit donc une taille minimale du grain, qui doit être telle que l'écart moyen entre les niveaux d'énergie des électrons du grain δE doit être inférieur à la taille du gap supraconducteur Δ :

$$\delta E = (g_0 b^3)^{-1} < \Delta \quad (65)$$

où g_0 est la densité d'états au niveau de Fermi du métal bulk. On obtient donc une taille minimale pour le grain donnée par :

$$b_{SC} = (g_0 \Delta)^{-1/3} \quad (66)$$

Ce critère peut être étendu à des matériaux pas nécessairement granulaires, mais plus homogènes, pour lesquels Chaque type de désordre a donné lieu à un scénario théorique :

-La théorie de Fischer est un scénario de type bosonique pour les supraconducteurs granulaires avec des fluctuations de la phase θ du paramètre d'ordre, et des paires de Cooper localisées dans les grains

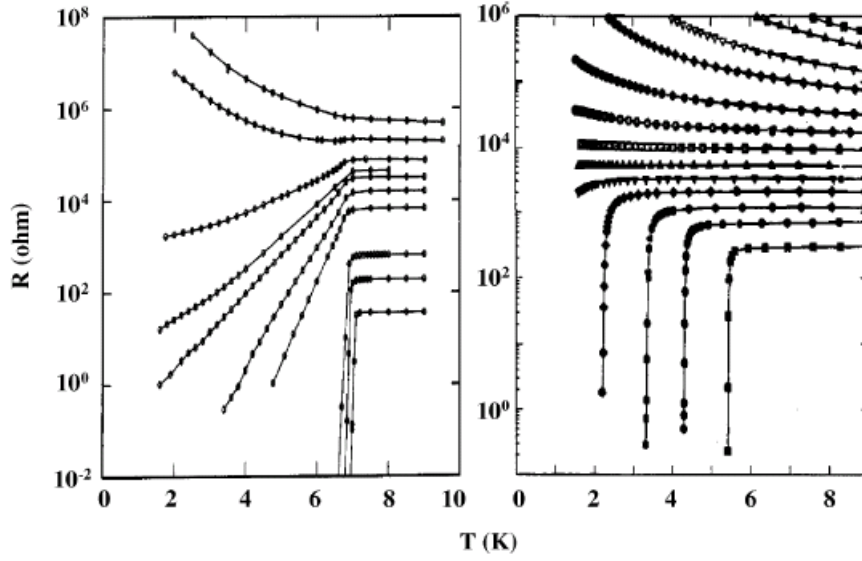


FIG. 63: Courbes $R(T)$ pour des échantillons de plomb à épaisseur variable, de bas en haut de la plus épaisse à la plus fine. A gauche, Pb granulaire quench-condensed, à droite Pb uniforme évaporé sur une couche mince de Ge.

supraconducteurs. Cette théorie peut être étendue aux supraconducteur bulks en remplaçant b par une longueur de localisation ξ_{loc} .

-La théorie de Finkelstein est un scénario fermionique pour les supraconducteurs homogènes, caractérisée par une fluctuation de l'amplitude du paramètre d'ordre $|\Psi|$, avec une localisation des électrons due au désordre. Dans ce cas, la densité électronique diminue, donc l'écrantage coulombien diminue lui aussi, ainsi que la T_c .

Hypothèse de scaling/loi d'échelle

La théorie générale des transition de phase quantiques continues a été établie dans [55]. Elle repose sur l'hypothèse de loi d'échelle : toutes les quantité physiques d'un système à l'équilibre au voisinage d'une transition de phase ont une dépendance en loi de puissance (ou loi d'échelle) par rapport à un paramètre x qui induit la transition (tel que la pression, température, concentration...).

Ainsi la longueur de cohérence ξ est caractérisée par :

$$\xi = \left(\frac{x - x_c}{x_c} \right)^{-\nu} \quad (67)$$

où x_c est la valeur critique du paramètre à la transition.

On définit de même un temps caractéristique du système, qui régit la dynamique du système :

$$\xi_\tau = \xi^z \quad (68)$$

Les ν et z sont les exposants critiques de la transition de phase, respectivement de corrélation et dynamique.

Dans le cadre de fluctuations quantiques les effets statiques et dynamiques sont corrélés, et on peut montrer que la température critique est définie à partir de ces exposants critiques :

$$T_c \propto \left(\frac{x - x_c}{x_c} \right)^{\nu z} \quad (69)$$

Cette loi est proche de celle trouvée précédemment dans notre composé, avec νz de l'ordre de 0.5. Néanmoins, comme nous le verrons ci-dessous, Si :B ne semble pas être dans le cadre d'une transition supra-isolant.

Application au Si :B ?

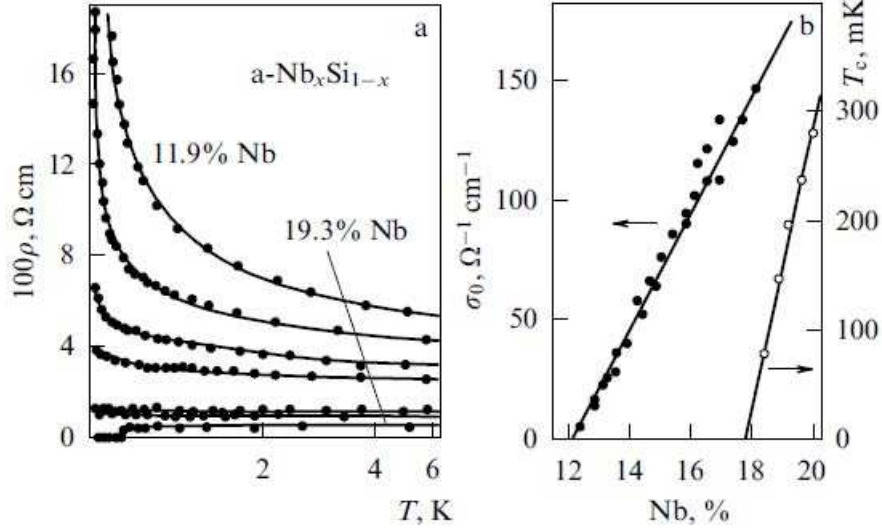


FIG. 64: (a) Dépendance en température de $\text{Nb}_x\text{Si}_{1-x}$ pour diverses concentrations. (b) Conductivité à basse température extrapolée à $T=0$, et température critique correspondante, en fonction de la concentration en Nb. Tirée de [54]

Dans Si :B, on a montré que le désordre, quantifié par la valeur du $k_F l$, n'est pas un paramètre pertinent contrairement aux systèmes classiquement étudiés en TSI : on a montré que la valeur du $k_F l$ est quasi constante, de l'ordre de 10, sans corrélation avec l'effet d'épaisseur ou de concentration. Nous sommes donc en présence d'un matériau peu désordonné. Ceci se retrouve dans les valeurs des résistivités, de l'ordre de la centaine de $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, très inférieures à celles des systèmes classiques de TSI plutôt de l'ordre de l' $\Omega \cdot \text{cm}$. Ces deux points peuvent être expliqués par le fait que notre étude s'est concentrée sur des couches de Si :B très fortement dopées, supraconductrices à des densités électroniques mille fois supérieures à celle de la TMI. De plus, contrairement aux scénarios cités ci-dessus, les résistivités et les T_c augmentent lorsque la concentration en dopant est augmentée. En comparaison avec les TSI, on peut conclure les points suivants :

Dans les gammes de concentration étudiées, les couches de Si :B sont clairement homogènes, comme montré par les mesures de SIMS et d'ATP, sans clusters de bore. Nous avons aussi montré qu'une réduction de l'épaisseur des couches s'accompagne d'une réduction de la T_c .

Ensuite, dans les couches de Si :B, l'onset de supraconductivité ne coïncide pas avec la TMI. Ce cas pourrait se rapprocher du cas du composé NbSi très largement étudié et montré en figure 64, mais encore une fois les résistivités mesurées dans NbSi très éloignées de celles de Si :B de l'ordre de la centaine d' $\Omega \cdot \text{cm}$. De plus, pour NbSi, les concentrations critiques de la TMI et de l'onset de la supraconductivité restent assez proche, 12 et 18% respectivement.

Calculs *ab initio*

Introduction globale aux calculs *ab initio*

Nous allons dans cette partie présenter les calculs *ab initio* menés par X.Blase et L.Boeri sur le Si :B

Il existe deux approches pour simuler les cristaux : l'approche SuperCell (S), adoptée par X.Blase, ou l'approche Virtual Crystal Approximation (VCA), utilisée par L.Boeri.

L'approche SC part d'une matrice d'atomes de taille donnée et substitue un de ces atomes par un dopant. Pour une matrice de 16 atomes de silicium, dont un est remplacé par un atome de bore, on obtient un dopage de l'ordre de 6.25at.%. Cette approche SC est plus précise que l'approche VCA, dans le sens où les dopants sont traités comme des impuretés réelles, mais nécessite un temps de calcul plus grand pour les plus faibles dopages car elle nécessite une maille de plus en plus grande. Elle permet enfin d'obtenir la nature locale des états d'impureté du bore et les propriétés électroniques et vibrationnelles.

L'approche VCA est moins précise que SC, mais plus rapide en temps de calcul. Le principe est de remplacer les noyaux de la matrice par des atomes neutres portant une charge nucléaire $Z = (1 - x)Z_{Si} + xZ_B$ où x est la concentration en bore. Il en résulte un dopage net de x trous par atome de silicium. L'approche VCA permet d'étudier l'effet du dopage sur le comportement du système, en s'affranchissant cependant des effets géométriques du système.

Dans les deux approches, SC et VCA, le déroulement des calculs pour obtenir les propriétés électroniques et vibrationnelles du système est le même : la structure de bande électronique est calculée, puis les densités d'états des phonons ainsi que la fonction d'Eliashberg, pour en déduire une valeur du couplage électron-phonon et évaluer la T_c en utilisant la formule de McMillan.

Résultats initiaux obtenus par les calculs *ab initio*

Dans cette section, nous présentons essentiellement les calculs réalisés par X.Blase ([56], [9]), et les comparons à ceux de L.Boeri ([57], [58],[59] pour le silicium et le diamant dopés. Les différents calculs sont fait pour Si :X avec X étant B, Al, P, As.

Propriétés électroniques

Dans un premier temps, les propriétés électroniques sont obtenues à partir du calcul de la structure de bandes électroniques, d'après la DFT, montré en figure 65 de [56] : à gauche, pour Si :B, à droite, pour Si :Al, en lignes pleines et en pointillés la structure du silicium pur. Les énergies de Fermi sont tracées en lignes horizontales. Les structures de bandes obtenues sont assez proches de la structure pure. Le niveau de Fermi pour Si :B est situé à 550meV sous le haut de la bande de valence pour un dopage de 6,25at.%, montrant la structure dégénérée de Si :B.

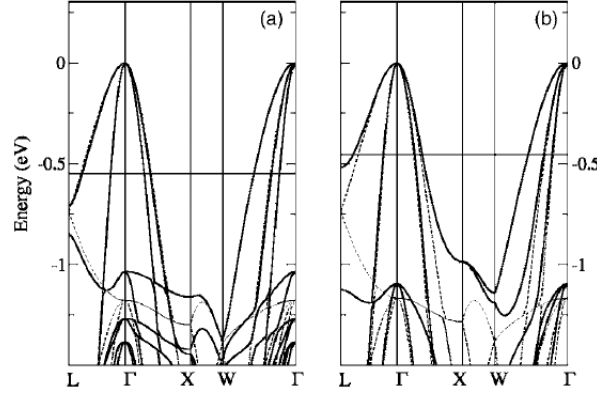


FIG. 65: Structure de bande électronique (DFT) de Si :B à droite et Si :Al à gauche. Les niveaux de Fermi sont indiqués par les lignes horizontales. Les courbes en pointillé correspondent aux structures de bande pour le silicium pur [56]

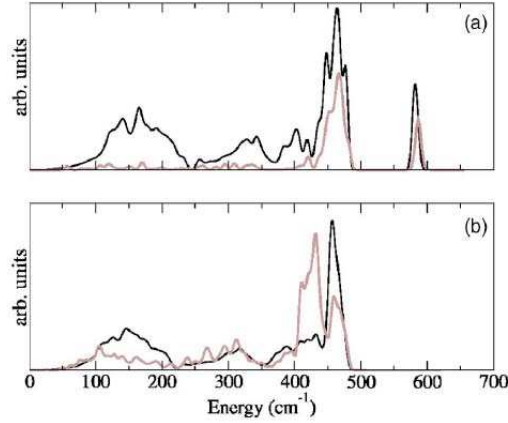


FIG. 66: Densités d'état des phonons en noir, et fonctions d'Eliashberg en gris, pour Si :B en haut et Si :Al en bas [56]

d

Propriétés vibrationnelles

Les propriétés vibrationnelles de Si :B sont ensuite déduites du calcul des densités d'états des phonons, tracées en noir en figure 66 ([56]) pour Si :B en haut et pour Si :Al en bas. On constate un amollissement du mode optique du centre de zone d'environ 42cm^{-1} par rapport à la valeur théorique pour le silicium pur, de 450cm^{-1} . Cet amollissement est dû à l'interaction entre les phonons et les trous apportés par les atomes de bore. En figure 67 ([9]), on représente une nouvelle fois la densité d'état des phonons dans Si :B, avec les spectres Raman pour les 3 échantillons présentés et mesurés dans [9]. Le pic élargi obtenu en UV-Raman est aussi en bon accord avec les valeurs calculées. La spectroscopie Raman fait aussi apparaître un autre mode d'élongation de Si-B à 100cm^{-1} au-dessus du mode optique de centre de zone, retrouvé par les calculs *ab initio*. Ce pic est lié à des modes locaux du bore en sites substitutionnels.

La fonction d'Eliashberg $\alpha^2F(\omega)$ permet d'identifier les phonons qui participent au couplage électron-phonons. Le calcul de $\alpha^2F(\omega)$ dépend des éléments de la matrice de couplage déterminés par [60] et est tracé également en figures 66 et 67. On a donc essentiellement un couplage électrons-phonons

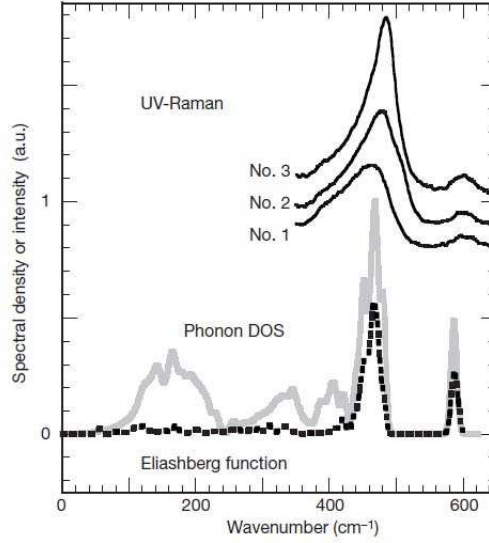


FIG. 67: Densité d'état des phonons en gris, et fonction d'Eliashberg en noir, pour Si :B comparé aux spectres Raman dans l'UV obtenus sur les 3 échantillons mesurés dans [9]

essentiellement dus à un couplage aux phonons optiques ([57], [61]).

La constante de couplage électron-phonon : $\lambda = 2 \int_0^\infty \alpha^2 \frac{F(\omega)}{\omega} d\omega$ est déterminée en moyennant sur la zone de Brillouin. Une valeur de $\lambda = 0.28$ est trouvée dans cette approximation SC, en bon accord avec $\lambda = 0.30$ obtenu par [57] dans le cadre d'une approximation VCA. Un résumé des valeurs obtenues dans ce cadre VCA pour MgB₂, C :B, Si :B et Ge :B est rappelé dans [58] et en figure 68, où les lignes sont des guides : en (a) la densité d'état au niveau de Fermi, (b) : fréquence du point Γ des phonons optiques, (c) la constante de couplage électron-phonon λ .

Estimation de la température critique

A partir de λ , il est possible d'estimer la T_c à partir de la formule de McMillan :

$$T_c = \frac{\hbar\omega_0}{1.2k_B} \exp\left(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right) \quad (70)$$

voire une formule de McMillan modifiée tenant compte de l'allure de type δ de la courbe de densité d'état :

$$T_c = \hbar\omega_0 \exp\left(-\frac{1+\lambda}{1 - \mu^*(1+\lambda)}\right) \quad (71)$$

avec μ^* le potentiel de Coulomb écranté et retardé. Pour des μ^* dans la gamme 0.08-0.12, les T_c ainsi estimées sont de l'ordre de 0.5-0.03, en bon accord avec les échantillons initialement mesurés et présentés dans [9], ainsi qu'avec la valeur de $T_c=0.3$ obtenue par L.Boeri dans [57]. En figure 68, les T_c en fonction de n_B sont indiquées en (d). Les T_c obtenues pour C :B sont un ordre de grandeur supérieures au T_c pour Si :B, ce qui est également confirmé expérimentalement. Le fait que les T_c mesurées et calculées soient toujours un ordre de grandeur inférieures à celles de C :B, peut s'expliquer par le fait que, bien que Si :B ait une densité d'états au niveau de Fermi deux fois plus grande et une constante de couplage trois fois plus faible que C :B, ce n'est toujours pas suffisant pour contrebalancer l'effet d'un potentiel de déformation 4 fois plus faible que diamant([57]).

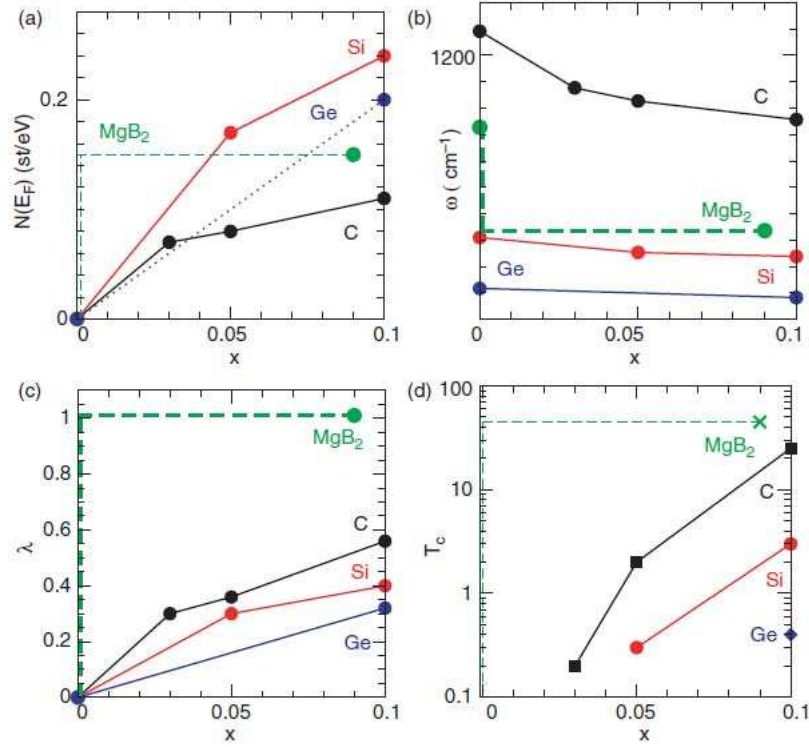


FIG. 68: Résumé des résultats obtenus dans [59] pour différents composés : (a) Densité d'état au niveau de Fermi, (b) Fréquence phonon optique du point Γ , (c) λ en fonction du dopage, (d) T_c en fonction du dopage. Les lignes sont des guides.

Les calculs semblent donc dans un premier temps en bon accord avec les échantillons et semblent bien indiquer une supraconductivité de type BCS avec couplage médié par les phonons.

Les calculs réalisés sur les autres dopants prédisent également une T_c supérieure d'un ordre de grandeur pour Si :Al. Ceci est expliqué par les auteurs par un effet de pression négatif au lieu de positif, les atomes d'aluminium étant plus grands que ceux de silicium, d'où une valeur de λ puis de T_c plus grande. Cette hypothèse est supportée expérimentalement dans les clathrates, où la T_c est réduite sous pression. De manière numérique, les auteurs montrent qu'en appliquant une contraction du paramètre de maille de 2.1%, le λ est réduit de 10%.

Type de couplage de Si :X et C :B

Le C :B étant à la base un semiconducteur, il comporte 4 bandes 3D de liaisons de type sp^3 . En le dopant au bore, il y a hybridation entre bande d'impuretés des atomes de bore et bande de valence du diamant et transition métal-isolant pour une concentration de porteurs de $5.10^{20} \text{at.cm}^{-3}$. La TMI coïncide avec l'onset de supraconductivité.

Le rapport d'énergie électrons/phonons $\frac{E_F}{k_B \Theta_D} \approx 3$ est quant à lui très inférieur à la valeur classique de quelques centaines des métaux. L'estimation du μ^* est donc plus délicate, d'autant plus que sa valeur doit tendre vers 0 au voisinage de la TMI.

Dans le cas de Si :B, la supraconductivité est également établie dans les bandes de liaisons de type sp^3 mais la transition métal-isolant est obtenue pour une concentration en porteurs de l'ordre de $10^{18} \text{at.cm}^{-3}$, et la transition métal-supraconducteur pour $4.10^{21} \text{at.cm}^{-3}$, soit 3 ordres de grandeurs

au-dessus de la TMI.

De même que dans le diamant, le rapport $\frac{E_F}{k_B\Theta_D} \approx 15$ est inférieur à la valeur classique des métaux, bien que silicium à ces forts taux de dopage soit métallique.

Comparaison avec les résultats expérimentaux

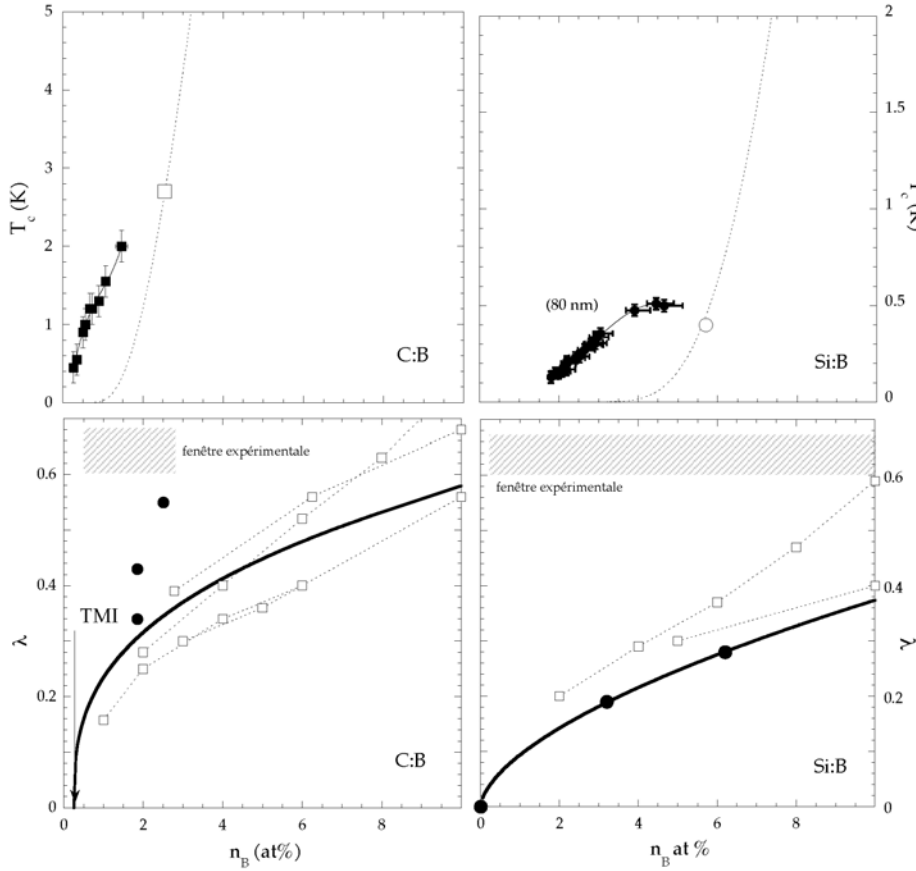


FIG. 69: Evolution du couplage électron-phonon et de la température critique en fonction du taux de dopage pour C :B, à gauche, et Si :B, à droite. Pour les deux graphes du haut, les symboles ouverts sont les points « historiques » et pour Si :B on a choisi des échantillons à 80nm d'épaisseur à titre d'exemple. Les lignes en pointillé sont les calculs McMillan, et les lignes pleines des guides. Pour les deux graphes du bas, les symboles pleins sont les calculs réalisés par SC, et les symboles ouverts les calculs réalisés par VCA. Les pointillés sont des guides pour les yeux, et les courbes noires sont des valeurs moyennes calculées et utilisées pour le calcul de T_c .

Les calculs *ab initio* semblent initialement en bon accord avec les premiers résultats expérimentaux de 2008. Les études suivantes approfondies en fonction de la concentration à épaisseur constante, puis en fonction de l'épaisseur, ont cependant permis de mettre en évidence une dépendance de la température critique en fonction de la concentration en bore non pas exponentielle comme le prédirait la formule de McMillan, mais sous forme de loi de puissance comme montré dans la partie précédente. Ce comportement observé précédemment dans C :B ([10]) avait été attribué à la proximité de la transition métal-isolant, où on s'attend à ce que μ^* s'annule. Dans Si :B, la concentration en dopants nécessaire pour déclencher la supraconductivité est mille fois supérieure à celle de la transition métal-isolant.

La TMI ne peut donc clairement plus être utilisée comme argument pour expliquer la dépendance anormale de T_c en fonction de n_B .

L'ensemble des résultats obtenus sont présentés dans le graphe 69, avec à gauche les résultats obtenus pour C :B et à droite pour Si :B. Les graphes du bas montrent les valeurs de λ calculées en fonction de n_B , les différentes couleurs indiquant différents auteurs. En haut, la température critique est tracée en fonction de la concentration en bore. Les carrés et points noirs indiquent les données expérimentales obtenues à épaisseur constante (80nm) pour Si :B, les lignes pointillées sont les valeurs calculées à partir de la formule (71) en utilisant la courbe en trait plein pour $\lambda(n_B)$ avec $\mu^* = 0.1$. L'écart est manifeste. Les T_c obtenues varient de manière linéaire avec n_B et non de manière exponentielle comme on l'attendrait pour un supra type BCS avec McMillan.

Il y a donc un désaccord entre les résultats obtenus au STM, qui prédisent valeur de gap en relatif accord avec BCS, et les calculs *ab initio*.

Limites

Au vu des divergences mises en évidence entre les calculs et les résultats expérimentaux, il est nécessaire de poser les limites des calculs, et de tenter d'établir l'influence de chaque limite.

Ainsi, aucune des deux approches n'inclut directement les effets de contrainte, de désordre ou d'épaisseur de la couche. Or, les études en XRD ont montré clairement que les couches de Si :B sont contraintes dans le plan de la couche avec un paramètre de maille $a_{||}$ étiré de manière à s'ajuster à celui du silicium pur, et un paramètre de maille orthogonal à la couche a_{\perp} relaxé, plus petit que celui du silicium pur. Les XRD asymétriques, sur plusieurs échantillons à épaisseur constante et concentration variée ont également montré qu'au delà d'une certaine concentration, la couche contrainte dans le plan devient relaxée sur une certaine épaisseur en surface.

Il n'est malheureusement pas possible d'inclure dans les calculs les effets du désordre ou l'épaisseur. De même, rajouter des contraintes supplémentaires complexifierait et ralentirait les calculs. D'un point de vue expérimental, il est envisageable de supprimer les contraintes appliquées par le wafer de silicium en réalisant des membranes de Si :B.

Enfin, le problème de la valeur de μ^* est toujours ouvert.

Modèle de dislocations

Nous avons vu précédemment que les T_c mesurées dans Si :B et C :B, couplées aux calculs *ab initio* de la constante de couplage électron-phonon λ_{e-ph} ne permettent pas de retrouver une dépendance exponentielle de T_c en fonction de λ_{e-ph} , et que le cadre des transitions supra-isolant des films minces désordonnés ne convenait pas non plus. Nous proposons à présent ([62]) un modèle de Si :B sous formes de deux couches, une couche contrainte par le substrat, et une couche en surface comportant des dislocations. La constante de couplage « moyenne » λ_{e-ph} dépend alors des épaisseurs relatives des deux couches et pourrait être augmentée par un effet de contraintes lié aux dislocations.

Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, les couches de Si :B que nous étudions sont métalliques. Nous rappelons dans cette partie l'influence de l'épaisseur dans les couches métalliques.

L'influence de l'épaisseur des films métalliques est un sujet étudié depuis les années 60, notamment par Strongin et al. ([63]), qui ont particulièrement étudié les jonctions Al-Al_xO_y-métal, puis des couches minces d'aluminium.

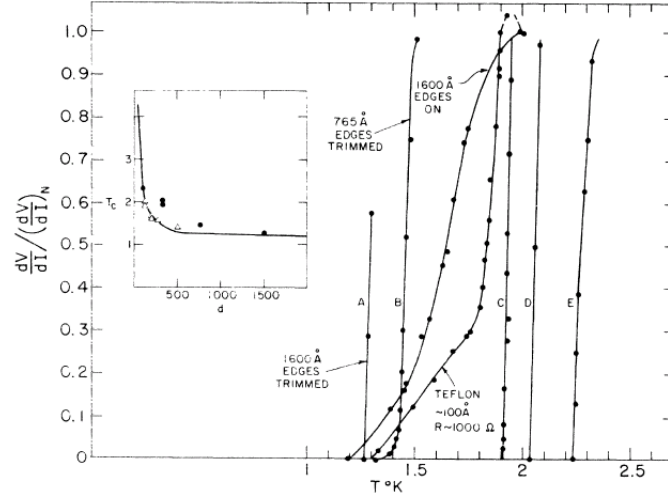


FIG. 70: Transitions dV/dI de couches minces d'aluminium où l'épaisseur est variée. Les bords des échantillons créés par évaporation, et donc plus fins, sont enlevés ou non selon les échantillons. La comparaison de la dépendance de la $T_c(d)$ entre le modèle théorique de de Gennes et les données est faite en insert. ([63])

Dans ce dernier cas, une augmentation de la T_c lorsque l'épaisseur du film est diminuée a été montrée en figure 70 ([63]). Cet effet est interprété dans le cadre de la théorie de Ginzburg sur les supraconductivité de surface ([64]), et sur l'analyse des effets aux limites des supraconducteurs faite par De Gennes et en utilisant l'approche développée par De Gennes ([65]) dans le cas de différentes couches.

En effet, Ginzburg a proposé en 1964 que la T_c pourrait être plus grande en surface, et propose la possibilité de changer l'interaction de surface en appliquant une couche diélectrique ou une couche mono-moléculaire, c'est à dire en changeant les conditions aux limites du matériau 3D.

De Gennes s'est ensuite intéressé aux propriétés des supraconducteurs avec une structure en couches, en regardant en particulier les conditions aux limites. Dans le cas de deux couches, une normale et une supraconductrice, en limite de Cooper (c'est à dire avec $d_N < \xi_N$ et $d_S < \xi_S$), il obtient pour une constante de couplage « effective » λ_{e-ph} donné par la relation suivante :

$$\lambda_{e-ph} = (N_n^2 V_n d_n + N_S^2 V_S d_S) / (N_n d_n + N_S d_S) \quad (72)$$

où N_n et V_n sont les densités d'état et les potentiels de couplage de la sous-couche normale (respectivement supraconductrice). D'après la formule de la théorie BCS pour la T_c (30), on peut déduire de (72) qu'une T_c est toujours définie dans le cas où λ_{e-ph} est strictement positive, c'est à dire quand les deux potentiels V_n et V_S sont attractifs. Dans le cas où V_n est répulsif et $|V_n| d_n > V_S d_S \times (N_S/N_n)^2$ (cas $\lambda_{e-ph} = 0$), le système ne devient pas supraconducteur : aucune T_c ne peut être définie dans les termes de BCS.

Néanmoins si $N_n \approx N_S$ et $d_n = d - d_S$, avec d_S de l'ordre de quelques pas atomiques, on peut écrire :

$$\lambda_{e-ph} = N \times \frac{V_n(d - d_S) + V_S d_S}{d} \quad (73)$$

$$= N V_n \left(1 + \frac{V_S - V_n}{V_n} \times \frac{d_S}{d}\right) \quad (74)$$

donc si $V_S > V_n$, λ croît comme $1/d$. Cette approche a été utilisée par Strongin.

Strongin et al. ([63]) ont comparé la valeur théorique de T_c donnée par De Gennes dans le cas de supraconducteurs en couches : $kT_c = 1.14 < \hbar\omega > \exp(-1/\lambda_{e-ph})$ aux valeurs expérimentales trouvées pour chaque épaisseur totale de couche mince d'aluminium. Le résultat est tracé en insert de la figure 70. Les résultats en obtenus en figure 70 sont tracés en cercles noirs, et le fit théorique est la courbe noire.

Application à Si :B

On peut utiliser une approche similaire dans le cas de Si :B. En supposant que les couches supraconductrices de Si :B sont composées de deux sous-couches d'épaisseurs d_1 et d_2 , avec des potentiels de couplage électron-phonon différents V_1 et V_2 , en appliquant l'analyse de De Gennes en prenant $N_1 \sim N_2$, on obtient :

$$\lambda_{e-ph} = \lambda_1 \frac{d - (1 - V_2/V_1)d_2}{d} = \frac{d - \tilde{d}}{d} \quad (75)$$

Comme on le montre dans la figure 71, les valeurs de λ_{e-ph} déduites des T_c mesurées par la formule de McMillan avec $\mu^* = 0.15$ peuvent être bien décrites par la formule (75), en prenant $\tilde{d} = f(n_B) > 0$ et $\lambda_1 \sim 0.45$. A partir de ces fits, on obtient $\tilde{d} \sim A/n_B$ avec $A \sim 1.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. On peut alors réécrire l'équation (75) sous la forme :

$$\lambda_{e-ph} = \lambda_1 \frac{n_B d - A}{n_B d} \quad (76)$$

Ceci explique le fait que, comme montré précédemment, la T_c ne dépend que du produit $n_B \times d$.

Bien que nos données soient en très bon accord avec ce modèle à deux sous-couches, il convient à présent d'examiner la possibilité dans une couche de Si :B épitaxiée de former deux sous-couches avec deux potentiels de couplage électron-phonon différents. Une première indication est donnée par les résultats de la diffraction de rayons X sur la raie asymétrique [448] présentés dans la première partie. Ces résultats ont montré la présence d'une couche de Si :B relaxée qui apparaît dans les échantillons à 47ns à partir de 140 coups laser, au-dessus d'une couche de Si :B contrainte dans le plan par le

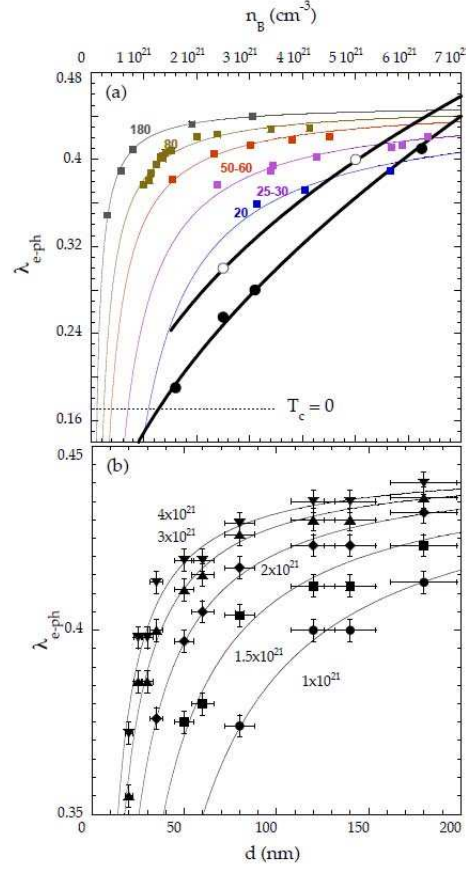


FIG. 71: (a) Evolution de λ_{e-ph} en fonction de n_B avec les valeurs de λ_{e-ph} déduites des calculs *ab initio* dans le cadre SuperCell (points noirs) et Virtual Crystal Approximation (points blancs). Les carrés sont les valeurs de λ_{e-ph} déduites des valeurs de T_c mesurées en utilisant la formule de McMillan avec $\mu^* = 0.15$. Les courbes de couleur correspondent au fit de l'équation (75) avec $\tilde{d} = A/n_B$ (b) Valeurs de λ_{e-ph} déduites des valeurs de T_c en fonction de l'épaisseur des couches dopées à différents n_B . Les courbes correspondent à l'application de l'équation (75). ([62])

substrat de silicium sous-jacent. Comme nous l'avons vu précédemment, le rayons de Bohr du bore est plus petit que celui du silicium, ce qui implique une contraction du paramètre de maille du Si :B par rapport au paramètre a du substrat de silicium. La différence f entre les deux paramètres de maille, de la forme $f = \Delta a/a$, augmente de manière linéaire avec n_B . C'est la loi de Végard : $f = k \times n_B$, avec $k \sim 10^{-23} \text{cm}^3$ [28]. On peut donc réécrire \tilde{d} de la forme $\tilde{d} \sim \tilde{a}/f$ avec $\tilde{a} \sim 2 \sim a/2$.

Or, dans le cas de croissances épitaxiales, la différence de paramètre de maille entre le substrat et la couche dopée a pour conséquence la formation de dislocations pour des couches dopées d'épaisseur $d > a/2f$. On peut donc supposer que pour des couches de Si :B d'épaisseur $d > \tilde{d}$, il y a création de dislocations, qui apparaîtraient bien avant la relâche de contrainte observée au-dessus de 140 coups laser pour des échantillons de 80nm. Ces dislocations ont été observées dans des couches de C :B.

Notons que Gurevitch et Pashitskii ont montré ([66]) que les dislocations créent des contraintes dans un matériau supraconducteur et résultent en des fluctuations de T_c et donc de λ_{e-ph} à travers le matériau. Ces fluctuations pourraient expliquer les fluctuations de gap supraconducteur obtenues par les mesures au STM ([48]) avec certaines valeurs de gap inférieures à la valeur donnée par BCS.

Enfin, il est également intéressant de comparer nos résultats à ceux obtenus pour les hétérostructures de monocalcogénures semiconductrices (PbTe/PbS, PbTe/PbSe et PbTe/YbS) ([67],[68]) pour

lesquelles les contraintes associées aux dislocations dues à une différence de paramètre de maille créent une couche métallique d'inversion, qui se révèle supraconductrice avec une T_c relativement élevée, de l'ordre de 6K. De plus, la T_c augmente avec la différence de paramètre de maille. Dans ces structures, les transitions résistives deviennent incomplètes pour les T_c les plus basses, soit pour $d \rightarrow \tilde{d}$. Cet effet a été montré plus haut dans les couches de Si :B.

Nous avons montré que ce modèle de Si :B à deux couches permet de décrire simplement la plupart des résultats expérimentaux obtenus pour la partie supraconductrice de Si :B. Il reste maintenant à prouver expérimentalement l'existence de dislocations dans nos échantillons, et à comprendre pourquoi ce modèle fonctionne pour $\lambda_1 = 0.45$.

Etat normal de Si :B

Table des matières

Mesures de transport électronique	93
Introduction : apparition de l'anomalie à haute température	93
Mesures de transport électronique	94
Rappels théoriques	95
Mesures	99
Mesures d'effet Hall	101
Dépendance angulaire	103
Conclusion	103
 Premières hypothèses	 105
Mesure de moment magnétique	105
Mesures de XRD en température	106
 Mesures thermoélectriques	 109
Mesures thermoélectriques	109
Rappels théoriques	109
Mesures sur Si :B	115
 Mesures spectroscopiques	 117
Mesures de Point Contact Spectroscopy	117
Rappels théoriques	117
Premières mesures	120

Indépendamment des caractérisations à basses températures de l'état supraconducteur des couches de Si :B, une caractérisation d'un phénomène inattendu, à haute température, a également été réalisée en parallèle et que nous présentons dans cette dernière partie. En effet, les premières mesures de résistance en fonction de la température, de 300K à la transition supraconductrice faites au PPMS pour une caractérisation rapide sur des échantillons de juillet 2009 ont fait apparaître un comportement anormal du Si :B caractérisé par un minimum de résistivité autour de 100K, suivi par une remontée brusque entre 50 et 100K puis un plateau de à la transition supra 50K (avec une variation de la résistance de l'ordre de 1 pour mille). Cette anomalie est supprimée par l'application d'un champ magnétique de l'ordre de 9T. Le plateau aussi bien que la valeur à la température ambiante sont quasi insensibles au champ magnétique. De même, l'anomalie est assez faiblement dépendante de l'orientation du champ magnétique. Les premières mesures d'effet Hall montrent également un comportement hautement non linéaire dans cette gamme de températures. Ces résultats préliminaires, intrigant et se démarquant du comportement des précédentes séries, ont donné lieu à une étude en profondeur par différentes techniques expérimentales.

Des mesures quantitatives en transport électronique, avec la réalisation de contacts Ti/Au pour une géométrie contrôlée, ont été réalisées sur une série d'épaisseur constante et de concentration en bore variée. Nous avons ainsi réalisé des mesures de résistivité, de magnétorésistance ainsi que d'effet Hall. Nous présentons également des mesures d'effet Hall à fort champ, jusqu'à 14T et à haute température. Nous montrons que, à épaisseur constante, la concentration en bore ne modifie que l'amplitude de l'anomalie en résistivité. Dans l'effet Hall, ce comportement se traduit par une variation de la pente initiale jusqu'à un facteur 50 entre la valeur à 4K et la valeur à 100K.

Nous montrons ensuite comment les premières hypothèses sont invalidées. La possibilité d'une transition de phase cristalline à 50K a été invalidée par des mesures de diffraction de rayons X en fonction de la température à l'ESRF. De même, la présence d'impuretés magnétiques a été infirmée par la mesure du moment magnétique en température.

Nous présentons ensuite les mesures thermoélectriques effectuées sur un échantillon de Si :B portant l'anomalie, et montrons que les caractéristiques obtenues sont à nouveau hautement non linéaire et inhabituelles d'un métal normal.

Enfin, nous présentons les mesures de caractéristiques $I(V)$ en température et sous champ, réalisées par Point Contact Spectroscopy puis par effet tunnel à travers une barrière d'oxyde. Ces mesures mettent en évidence une caractéristique $I(V)$ asymétrique, ainsi qu'une variation de l'allure du background en température et champ magnétique appliqué.

Cet ensemble d'anomalies est retrouvé sur certaines séries GILD, mais pas sur les échantillons PLIE. Les seules différences constatées sont les suivantes : les échantillons à anomalie proviennent de wafers intrinsèquement plus résistifs, plus épais et comportent du carbone accumulé à l'interface comme montré par APT. Un effet d'interface dû à l'accumulation de carbone est la piste la plus probable. Le mécanisme à l'origine de ces anomalies reste cependant à définir.

Parallel to the study of the superconducting phase at low temperatures, a thorough study at high temperatures was led in order to characterize an unexpected phenomenon observed. We present in this last part the results obtained.

The first resistivity measurements as a function of temperature realized at the beginning of this thesis in a wide range of temperatures, from 300K down to 0.3K, indicated on a new series of sample an anomalous behavior of the resistivity of Si :B, characterized by a minimum of resistivity around 100K, a sharp increase from 100K to 50K, and a plateau from 50K to the superconductive transition. The minimum in resistivity is suppressed when a 9T magnetic field is applied, regardless of its orientation. The room temperature value as well as the plateau are almost insensitive to the field. The first Hall effect measurements showed a highly non linear behavior in the 50-100K temperature range. Those rather intriguing and preliminary results on the July 2009 series justified a deeper study on a new series with different experimental probes.

Quantitative electronic transport measurements with the use of Ti/Au contacts for a controlled geometry permitted to study, at a constant thickness, the influence of the boron content on the resistivity, magnetoresistance and Hall Effect. We show that the variation of the boron content only varies the amplitude of the resistivity deep. In Hall effect, this translates into the variation by a factor 50 in the initial slope between the value at 4K and the value at 100K.

The first explanations that come to mind are either a crystallographic phase transition occurring at 50K, or a pollution by magnetic impurities. By doing X Ray Diffraction at low temperatures and measuring the magnetic moment, we invalidate these simple explanations.

We then present the thermoelectric measurements realized on one sample, and show that in the 50-100K temperature range, the Nernst effect and Seebeck coefficient are again highly non linear and differ from the behavior of a classical metal.

We finally expose the $I(V)$ curves realized as a function of temperature and magnetic field by Point Contact Spectroscopy and by tunneling through an oxide barrier. The $I(V)$ curves are asymmetric; with a strong change in the background in the temperature range of interest.

This ensemble of anomalies was observed on several series of GILD samples, but not all of them, and neither on the PLIE samples. The only differences noticed are, for the anomalous samples, an intrinsically more resistive and thicker wafer, with an accumulation of carbon impurities at the interface as shown by Atom Probe Tomography measurements. An interface effect due to the presence of carbon is the most probable explanation so far; the mechanism of the origin of the anomaly is however still to be defined.

Mesures de transport électronique

Introduction : apparition de l'anomalie à haute température

Les premières couches de Si :B de 2008 mesurées en résistivité au PPMS ont montré en fonction de la température un comportement classique d'un métal « sale », avec une décroissance de la résistivité avec la température, une résistivité résiduelle à basse température et une faible différence entre la résistivité à 300K et à 4K, comme montré en figure 72.

Les séries de 2009 et de 2010, dont une courbe de résistance en fonction de la température à différents champs magnétiques ont montré un comportement différent des séries de 2008 (voir figure 73). Ce comportement, anormal pour un métal normalement non magnétique, est caractérisé par :

- une décroissance linéaire jusqu'à un minimum de résistance autour de 100K,
- une forte remontée de la résistance de 100K à 50K,
- plateau de résistance de 50K à la transition supraconductrice.

Sous application d'un champ magnétique relativement élevé (ici au moins 9T), le minimum de résistance est supprimé autour de 100K pour retrouver une courbe $R(T)$ typique d'un métal.

L'orientation du champ ne semble que peu jouer : en figure 74 sur un échantillon de 2009, on montre en noir la courbe $R(T)$ à 0T, puis en vert à 4T en champ orthogonal et en rouge avec le champ dans le plan de la couche. Le seul effet est de décaler légèrement en température et à plus haute résistance le minimum de température.

De même, le plateau entre 50K et 1K est quasi indépendant du champ appliqué. La résistance mesurée en fonction du champ dans cette gamme de températures et de champ ne varie que d'environ 2%. Ce plateau sur une aussi large gamme de température est au moins autant anormal que la brutale variation de 50K à 100K, bien que les séries précédentes de 2008 soit aussi assez plates de 50K à la transition supraconductrice.

Ce comportement complètement anormal pour un métal a priori non magnétique a justifié une étude plus approfondie afin de déterminer son origine physique, ainsi que les paramètres pouvant l'influencer. Dans un premier temps, une série (20100922) à épaisseur constante a été étudiée en fonction de la concentration en effet Hall, puis d'autres techniques expérimentales ont ensuite été utilisées pour soit caractériser l'anomalie et en éprouver les limites, soit étayer différentes hypothèses sur son origine.

Nous allons dans ce chapitre montrer les résultats obtenus en fonction des différentes techniques expérimentales utilisées, en introduisant chaque méthode d'un point de vue théorique.

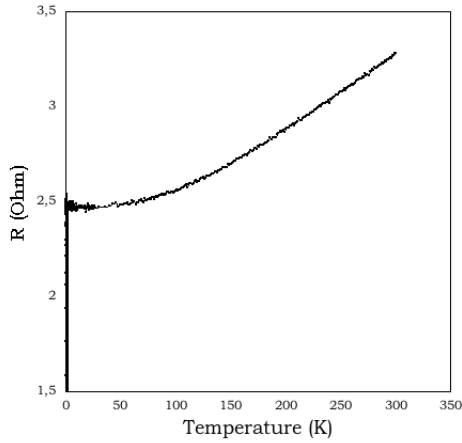


FIG. 72: Courbe de résistance en fonction de la température d'une couche de Si :B de 2008.

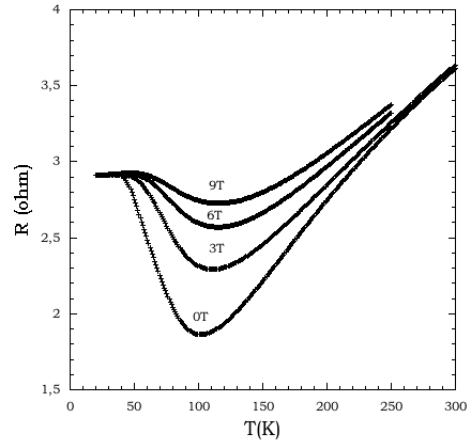


FIG. 73: Courbe de résistance en fonction de la température, pour différents champs appliqués pour une couche de Si :B de 2009

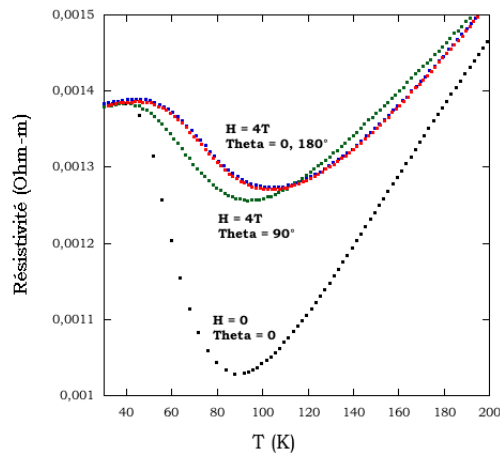


FIG. 74: Effet de l'orientation, parallèle ou orthogonale d'un champ magnétique de 4T sur l'anomalie en résistivité. Faible dépendance observée, décalage vers les plus hautes températures.

Mesures de transport électronique

Nous commençons ce chapitre par la description des résultats obtenus en par des mesures de résistivité, magnétorésistance et effet Hall, après une brève description théorique.

Rappels théoriques

Résistivité dans les métaux

Définition générale En appliquant le modèle de l'électron presque libre, on définit la loi d'Ohm de la manière suivante ([37][69]) :

$$\vec{j} = nq\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m^*}\vec{E} \quad (77)$$

où \vec{j} est la densité de courant électrique, m^* la masse effective du porteur de charge, \vec{E} le champ électrique, n la densité de porteurs, e la charge électronique définie positive, τ le temps de relaxation ou de libre parcours moyen. τ^{-1} correspond à la probabilité de collision des électrons. On définit également le libre parcours moyen l : $l = \tau v_F$.

La conductivité σ est définie par :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (78)$$

D'où $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$. On définit la résistivité ρ par l'inverse de la conductivité :

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau} \quad (79)$$

Dépendance en température il existe différentes contributions à la résistivité des métaux ([70]) :
-à hautes températures, la résistivité est dominée par la contribution des phonons, c'est à dire la diffusion des électrons sur le réseau de phonons.

-à températures intermédiaires, les collisions électron-électron contribuent à la résistivité sous la forme d'une dépendance en T^2 .

-à basses températures, la contribution des phonons est réduite. ρ est alors dominé par la résistivité résiduelle $\rho(0)$, due aux collisions avec les impuretés ou les défauts se trouvant dans le métal.

On définit le RRR, ou Residual Resistance Ratio : $\frac{R_{300K}}{R_{4K}}$ comme le facteur de pureté d'un cristal : plus le RRR est grand, moins il y a d'impuretés dans le cristal.

La dépendance en température pour les métaux décrite par la formule de Bloch-Grüneisen :

$$\rho(T) = \rho(0) + A\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^n \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^n}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (80)$$

avec θ_D la température de Debye, et n un entier dépendant du type d'interaction :

- $n=5$ dans le cas des métaux simples avec diffusion des électrons sur les phonons.

- $n=3$ pour les métaux de transition avec diffusion interbande s-d électron-électron

●**Effet Kondo** : Au vu de l'allure de l'anomalie observée en résistivité, on peut se demander si elle peut être due à un effet Kondo. L'origine de l'effet Kondo est la diffusion des électrons sur des impuretés magnétiques, qui portent des moments magnétiques localisés. Les courbes de résistivité marquées par un effet Kondo sont caractérisées par :

-un minimum en température puis une remontée logarithmique avec une température décroissante sous ce minimum,

-une anomalie thermoélectrique associée,

-une suppression de la remontée logarithmique et de l'anomalie thermoélectrique sous application de champs magnétiques faibles.

La composante de Kondo de la résistivité, ρ_K est constante à hautes températures ($T \gg T_K$ où T_K est la température de Kondo)

- **Localisation faible** : Dans le cas de métaux faiblement désordonnés, la conductance est reliée à la probabilité de transférer des électrons d'un bord à l'autre du matériau, par diffusion. Etant donné qu'il existe différents chemins de diffusion possibles, d'un point de vue quantique, la fonction d'onde associée à un électron peut interférer avec elle-même, ce qui augmente la résistance du matériau. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, cet effet de localisation faible est supprimé, ce qui donne lieu à une magnétorésistance négative.
- **Règle de Matthiessen** stipule l'additivité des différentes contributions à la résistivité :

$$\rho = \rho(0) + \rho_{ph} + \rho_K + \dots \quad (81)$$

• **Cas des semiconducteurs** Sous l'effet de localisation des électrons, la conductivité tend vers 0 avec la température. La dépendance de la résistivité en température est alors exponentielle. Sous l'application d'un champ magnétique, la résistivité peut être modifiée : c'est l'effet de magnétorésistance. Une tension transverse peut également apparaître : c'est l'effet Hall. Dans la suite de cette introduction théorique, nous développerons uniquement la description classique de l'effet Hall et de la magnétorésistance, seule pertinente dans le cadre de notre étude.

Effet Hall et magnétorésistance dans les métaux

Mouvement de particules chargées dans un champ magnétique Des particules chargées dans un champ électrique et magnétique subissent la force de Lorenz :

$$\vec{F}_L = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (82)$$

Elles sont donc accélérées par le champ électrique \vec{E} et déviées par le champ magnétique \vec{B} .

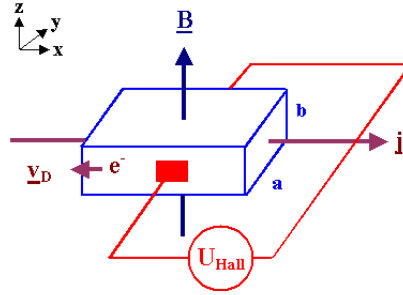


FIG. 75: Schéma de principe de l'effet Hall : si un courant est appliqué selon \vec{x} , et B selon \vec{z} , il se développe une tension de Hall mesurable selon \vec{y}

Effet Hall Le schéma de principe de l'effet Hall (EH) est illustré en figure 75 : lorsqu'un courant \vec{j} et un champ magnétique \vec{B} orthogonaux l'un à l'autre sont appliqués à un échantillon métallique, il y a apparition d'une tension transverse dans la direction de $\vec{j} \wedge \vec{B}$. On note V_{xy} la tension de Hall mesurée.

On applique le principe fondamental de la dynamique sur un électron :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = F_L + f_{diffusion} \quad (83)$$

$$= -e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) - \frac{\vec{v}}{\tau} \quad (84)$$

En régime stationnaire :

$$v_x = -\frac{e\tau}{m_e}E_x - \omega_c\tau v_y \quad (85)$$

$$v_y = -\frac{e\tau}{m_e}E_y + \omega_c\tau v_x \quad (86)$$

avec $\omega_c = \frac{eB}{m}$ la fréquence cyclotron. Dans la géométrie de mesure d'effet Hall, il n'y a pas de courant qui peut s'écouler selon \vec{y} . On a donc $v_y = 0$ d'où :

$$\frac{E_y}{E_x} = -\omega_c\tau \quad (87)$$

et en écrivant $J_x = nev_x$:

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} = \frac{V_y}{I_x B} \frac{l_I}{l_V} = -\frac{1}{ne} \quad (88)$$

où l_I est la longueur d'un contact de courant et l_V la distance entre deux contacts de tension de la figure 80. On appelle R_H le coefficient de Hall. Dans le modèle de Drude, pour des métaux classiques avec des électrons comme porteurs de charge, R_H est donc prédit comme étant négatif et indépendant du champ. Ceci est en réalité faux : R_H mesuré positif dans certains métaux (Zn, Cd) et varie avec le champ (cas de l'aluminium).

Afin de tenir compte dans certains cas du caractère non sphérique de la surface de Fermi, une analyse plus détaillée introduit un facteur de Hall r (voir notamment [71] ou [72]) : $R_H = -\frac{r}{ne}$.

Dans le cas de deux types de porteurs de charge en présence (indices 1 et 2), on peut reproduire raisonnement ci-dessus pour obtenir l'expression suivante du coefficient de Hall :

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} = \frac{1}{|e|} \frac{n_1\mu_1^2 - n_2\mu_2^2}{(n_2\mu_2 + n_1\mu_1)^2} \quad (89)$$

On a défini des mobilités μ de la manière suivante, où les m^* sont les masses effectives de chaque type de porteur :

$$\mu_1 = \frac{e\tau_1}{m_1^*} \quad (90)$$

$$\mu_2 = \frac{-e\tau_2}{m_2^*} \quad (91)$$

La résistivité de Hall mesurée est donnée par $\rho_{xy} = \frac{E_y}{J_x} = -\frac{rB}{ne}$ dans le cas d'un seul type de porteur, ou $\rho_{xy} = \frac{1}{|e|} \frac{n_1\mu_{hh}^2 - n_2\mu_c^2}{(n_2\mu_c + n_1\mu_{hh})^2} B$, à bas champ. Le comportement de l'effet Hall dans un métal classique est donc linéaire par rapport à B .

Magnétorésistance

La magnétorésistance (MR) est la variation de la résistance mesurée sous l'application d'un champ magnétique.

Dans le cadre du modèle de Sommerfeld des métaux (non magnétiques), c'est à dire en considérant un métal avec surface de Fermi sphérique, isotrope et masses effectives indépendantes de l'énergie, on peut montrer qu'aucune magnétorésistance est attendue. Le modèle de Sommerfeld est cependant limité, voire faux dans la mesure où la plupart des métaux montrent une magnétorésistance.

Un argument à la présence de magnétorésistance dans les métaux peut être expliqué simplement à l'aide de la force de Lorentz : dans le cas d'un champ \vec{B} orthogonal à \vec{j} , sous l'effet de la force de

Lorentz, les porteurs sont déviés de leur trajectoire et parcourent un trajet plus long que s'il n'y avait qu'un seul champ électrique \vec{E} appliqué. Cette augmentation du parcours augmente le nombre de collisions avec les impuretés ou les phonons, d'où une possible magnétorésistance positive. Dans le cas où \vec{B} est parallèle à \vec{j} , la vitesse moyenne des électrons devrait être moins affectée : la magnétorésistance transverse est donc censée être plus grande que la magnétorésistance longitudinale. Cet effet est montré dans la figure 76 ([73]) pour TiCoSn.

La loi de Kohler a également été observée pour un métal à une température donnée : $\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} \approx f\left(\frac{B}{\rho(0)}\right) \approx f(\omega_c\tau)$. Elle donne l'évolution de la magnétorésistance observée $\Delta\rho$ en fonction de la résistance en champ nul ρ_0 (l'écart à la résistance initiale ρ_0) à une température donnée. En champ faible (inférieur à 1T), $\Delta\rho$ varie comme B^2 , $\Delta\rho$ suit ensuite une évolution linéaire jusqu'à éventuellement une saturation. Quelques exemples sont donnés en figure 77.

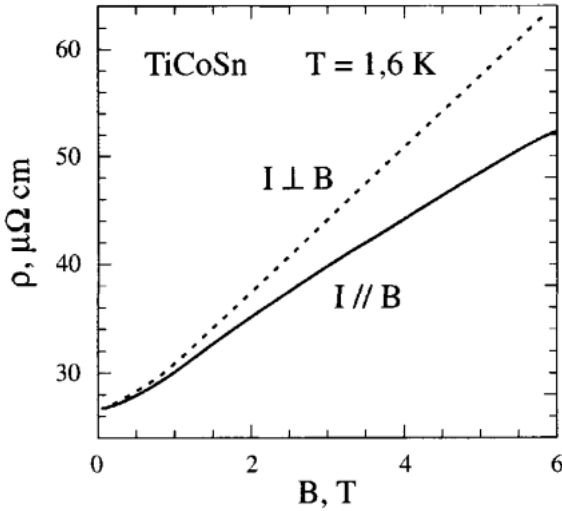


FIG. 76: Comparaison entre magnétorésistance longitudinale et transverse dans TiCoSn ([73])

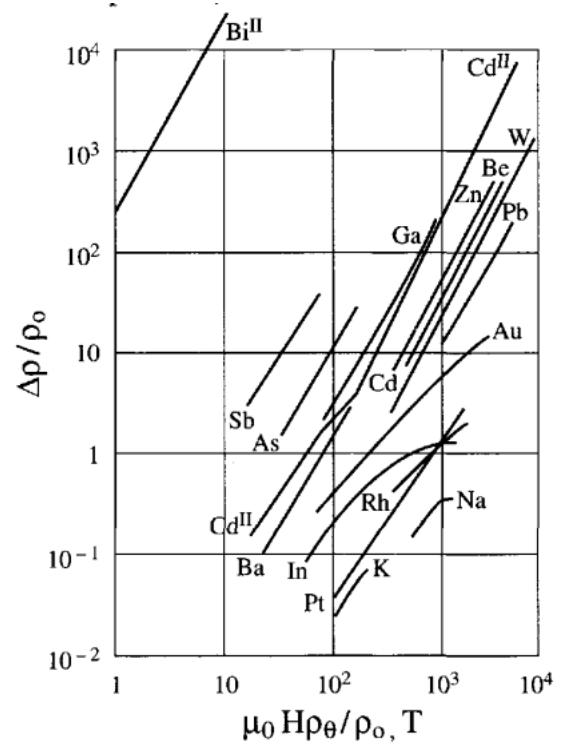


FIG. 77: Loi de Kohler pour quelques métaux ([74])

La magnétorésistance reflète la symétrie de la surface de Fermi. Dans le cas de surfaces de Fermi non sphériques, elle peut être fortement anisotrope.

Matériaux magnétiques, Effet Hall anormal : MR et EH non linéaires

Dans les matériaux magnétiques, une contribution supplémentaire à la MR et à l'EH est due à l'effet de l'aimantation sous l'application d'un champ magnétique : $B = \mu_0(H + M)$

On peut écrire :

$$\rho_H = R_0 B + R_a \mu_0 M = R_0 \mu_0 H_0 + \mu_0 (R_0(1 - N_d) + R_a) M \quad (92)$$

En tenant compte pour des couches minces de l'effet démagnétisant : $H_d = -N_d M$ ([73]).

L'EH varie selon le type de matériau. Dans le cas d'un matériau paramagnétique, il varie comme la susceptibilité χ ; pour les matériaux ferromagnétiques, un terme lié à l'aimantation spontanée apparaît,

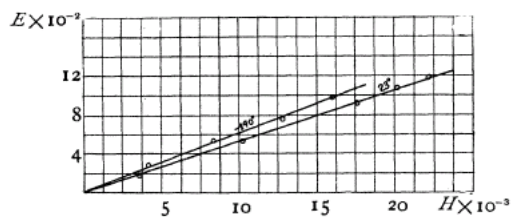


FIG. 78: Force électromotrice de Hall en fonction du champ magnétique appliqué pour du cuivre. Mesuré par [75]

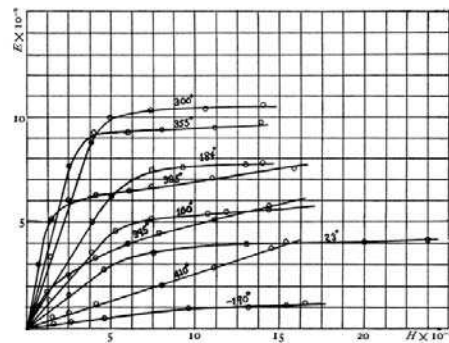


FIG. 79: Force électromotrice de Hall en fonction du champ magnétique appliqué pour du nickel. Mesuré par [75]

avec le coefficient R_a qui peut varier en fonction de la température.

Des exemples de mesures de l'effet Hall ont été réalisées par [75] pour des métaux non magnétiques (par exemple le cuivre, en figure 78) et des métaux magnétiques (nickel en figure 79). Les températures de mesure (en Celsius) sont indiquées sur les courbes. A noter également que des mesures ont été faites sur du silicium pur (compositions chimiques indiquées dans l'article), et que l'effet Hall trouvé est linéaire avec le champ appliqué.

Décrivons à présent l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre des mesures d'effet Hall et de magnétorésistance.

Mesures

Les mesures décrites ci-dessous ont été réalisées à l'Académie Slovaque des Sciences, à Košice, Slovaquie, avec Jozef Kačmarčík, sur la série 20100922 réalisée avec le premier type de lithographie et comportant donc une nitruration. Ces couches ont une épaisseur de l'ordre de 60nm, et la concentration en bore est variée.

Nous nous sommes intéressés à tenter de quantifier, grâce à cette géométrie de contacts contrôlée, l'influence de la concentration en bore sur l'anomalie à travers donc des mesures de résistivité et effet Hall pour étudier l'évolution de l'anomalie en fonction de la concentration en bore. Les mesures ont été réalisées avec des courants allant de 100 à 500 μA , et des basses fréquences de l'ordre de 10-20Hz.

Mesures de résistivité

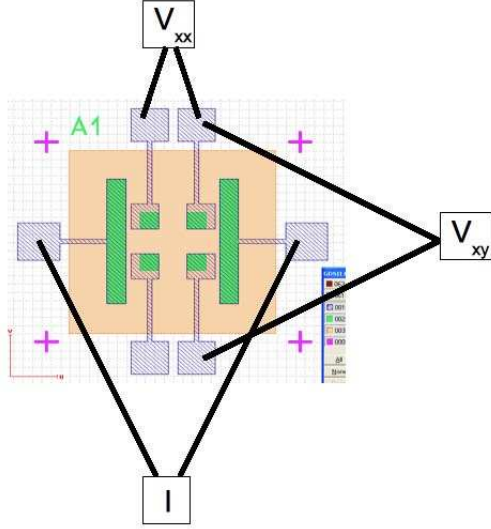


FIG. 80: Définition de la tension longitudinale V_{xx} pour les mesures de résistivité et magnétorésistance, et de la tension transverse V_{xy} pour les mesures d'effet Hall

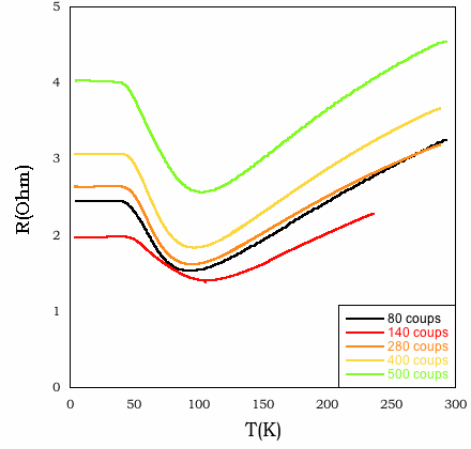


FIG. 81: Courbes de résistance en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons mesurés de la série 20100922

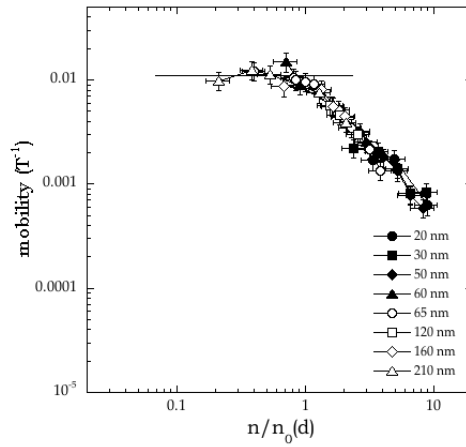


FIG. 82: Mobilité à 4K en fonction de la concentration normalisée par la concentration critique d'apparition de la supraconductivité pour des échantillons à épaisseur variant de 20 à 210nm.

La résistance des échantillons de la série est obtenue en mesurant la tension longitudinale V_{xx} montrée en figure 80 en champ nul.

A partir des mesures de résistances, et de la géométrie des contacts, on déduit la mobilité des échantillons à partir de $\mu = \sigma/ne$. On trace en figure 82 la mobilité à 4K en fonction de la concentration

normalisée par la concentration critique d'apparition de la supraconductivité, pour des épaisseurs variant entre 20 et 210nm. On trouve des valeurs de mobilité de l'ordre de 0.01T^{-1} , de l'ordre des valeurs rapportées dans la littérature pour le silicium dopé.

Les courbes de résistance en fonction de la température sur l'ensemble des échantillons mesurés sont tracées en figure 81. L'anomalie est donc bien présente sur l'ensemble de la série, sans corrélation nette entre concentration en bore et position du minimum de résistance. Le seul effet net de la concentration est de faire varier l'amplitude de l'anomalie.

Mesures d'effet Hall

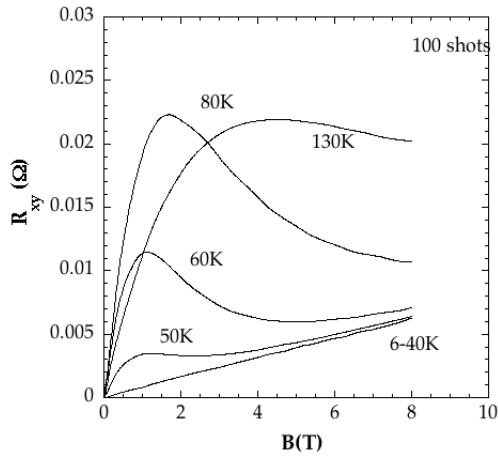


FIG. 83: Courbe typique de la résistance de Hall mesurée à différentes températures dans les échantillons portant une anomalie.

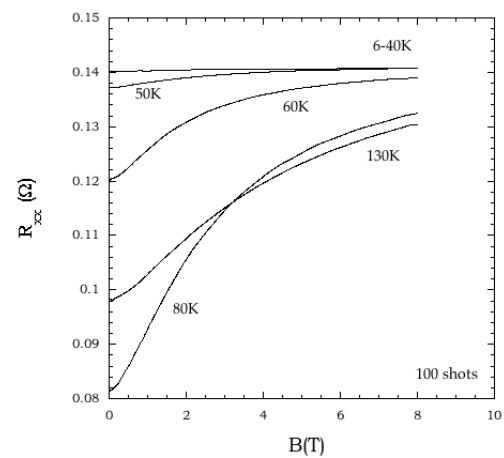


FIG. 84: Courbe typique de la magnétorésistance mesurée à différentes températures dans les échantillons portant une anomalie.

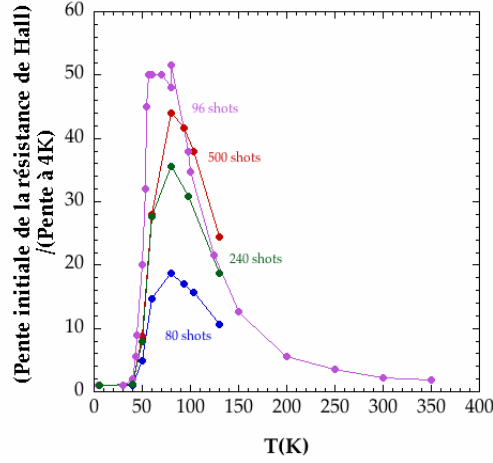


FIG. 85: *Variation de la pente initiale de la résistance de Hall, normalisée à la pente à 4K, en fonction de la température et pour des échantillons de concentration variable, du moins au plus dopé (de bas en haut)*

La résistance de Hall est obtenue à partir de la partie impaire de la tension transverse mesurée V_{xy} de la figure 80 (on élimine la composante paire due à la magnétorésistance). On représente en figure 83 une courbe typique de résistance de Hall R_{xy} mesurée en fonction du champ magnétique appliqué, à différentes températures. La même allure a été obtenue pour tous les échantillons de la série 20100922. Elle montre une forte non-linéarité, dans la même gamme de température que l'anomalie en magnétorésistance. La résistance de Hall R_{xy} est dans un premier temps linéaire par rapport au champ appliqué dans la zone du plateau de résistance, de 4 à 40K, puis non linéaire de 50 à 100K, avec un maximum d'amplitude correspondant au minimum de résistance. Les courbes à fort champ et haute température tendent à nouveau vers valeur linéaire à 4K. Des caractéristiques similaires sont obtenues pour la magnétorésistance, c'est à dire la partie paire de la tension longitudinale V_{xx} , en figure 84

En figure 85, on trace la pente initiale de R_{xy} (entre 0 et 1T), normalisée à la valeur de la pente à 4K, en fonction de la température pour différents échantillons de concentration croissante de bas en haut. L'amplitude de l'anomalie en effet Hall dépend également de la concentration, avec une pente qui peut varier d'un facteur 50 par rapport à la valeur à 4K. L'effet perdure jusqu'à une température supérieure à la température ambiante (les mesures à hautes températures ont été réalisées à l'Institut Néel en collaboration avec J.Pernot.)

Dépendance angulaire

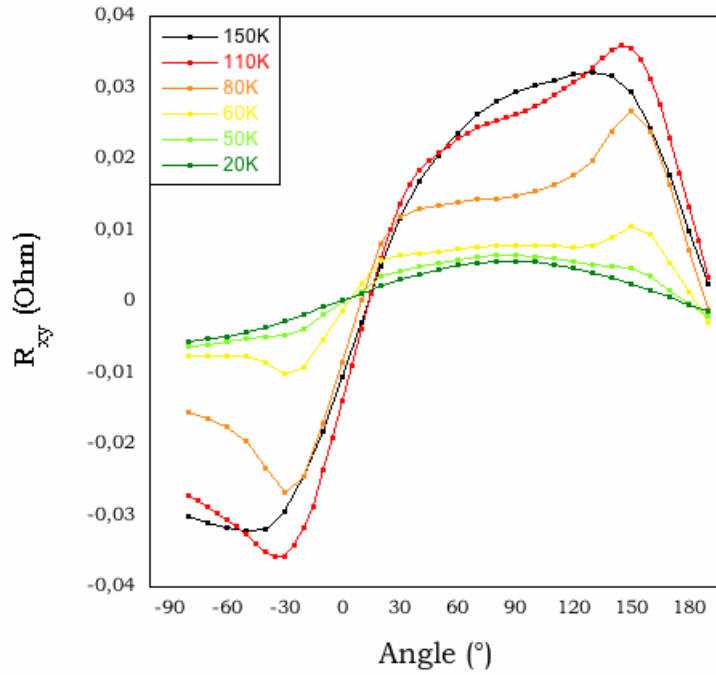


FIG. 86: Mesure de la dépendance angulaire de la résistance de Hall à 7T, à différentes température.

Des mesures de dépendance angulaire de la résistance de Hall à 7T et à différentes températures ont été réalisées en figure 86 sur un échantillon de la série 2010 09 22 à 280 coups laser. A basses température, sous 50K, la dépendance angulaire est sinusoïdale, de la forme :

$$R_{xy}(\theta) = R_{xy} \cos(\theta) \quad (93)$$

A plus hautes températures, de 50 à 100K, la dépendance reste périodique mais se rapproche plus de la forme d'un signal créneau, asymétrique. Au-delà de 100K, le signal retrouve une forme sinusoïdale.

Conclusion

Tout se passe donc comme s'il existait une phase anormale dans une gamme de température, et que cette phase était détruite par le champ magnétique pour retrouver un comportement d'un métal sale. Les effets de l'anomalie persistent également à hautes températures.

Nous avons dans cette partie quantifié sur une série à épaisseur constante effet de la concentration sur l'anomalie en effet Hall et magnétorésistance, et montré que l'anomalie ne peut s'expliquer par des modèles simples.

Premières hypothèses

Mesure de moment magnétique

Au vu des premiers résultats en résistivité et effet Hall, la première hypothèse qui s'impose est la présence d'impuretés magnétiques dans le wafer.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons mesuré dans un MPMS (Magnetic Properties Measurement System, l'analogue du PPMS pour les mesures de propriétés magnétiques) le moment magnétique d'une couche présentant une anomalie. Les mesures de moment magnétiques sont réalisées à partir de mesures de susceptibilité AC avec un SQUID. Le MPMS utilisé peut réaliser des mesures à des fréquences allant de 0.1Hz à 1kHz, et a une sensibilité de $2 \cdot 10^{-8}$ emu à des températures allant jusqu'à 0.3K. Les mesures, réalisées à l'Académie Slovaque des Sciences de Košice, sont montrées en figure 87. Le moment magnétique est tracé en fonction du champ magnétique appliqué, à différentes températures. On rappelle que $1 \text{ emu} = 10^4 \text{ A.cm}^2$

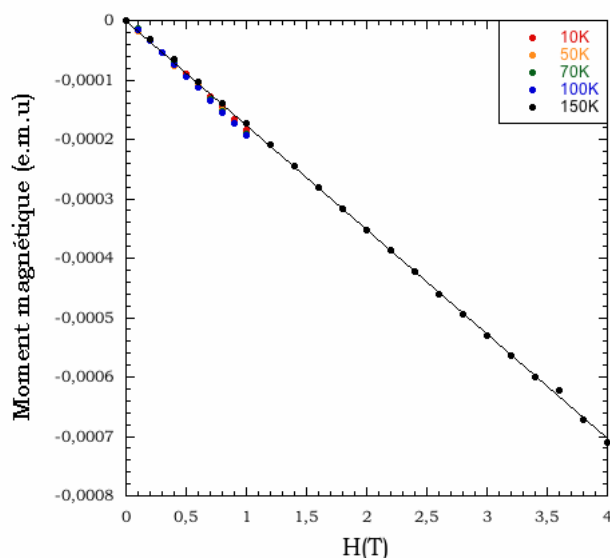


FIG. 87: Mesure du moment magnétique en fonction du champ magnétique appliqué à différentes températures.

Les mesures de moment magnétique montrent une dépendance linéaire en champ, de manière totalement indépendante de la température. Les valeurs négatives, pour un champ magnétique positif appliqué, montrent que le silicium mesuré est diamagnétique, et qu'il n'y a a priori pas d'impuretés magnétiques présentes dans l'échantillon mesuré, et par extension dans tous les échantillons mesurés

et comportant une anomalie.

Mesures de XRD en température

Sans impureté magnétique, l'hypothèse suivante que l'on peut faire pour expliquer l'anomalie est de supposer une transition de phase cristalline autour de 50K, qui impliquerait une modification de la surface de Fermi, d'où des effets visibles en magnétorésistance et effet Hall via le facteur de Hall r introduit précédemment.

Afin de tester cette hypothèse, des mesures de XRD symétriques selon la direction [004] ont été réalisées en fonction de la température à l'ESRF. Les courbes d'intensité diffractées en fonction de l'angle de diffraction, pour différentes températures, sont tracées en figure 88. Le pic du wafer de silicium est obtenu vers 14.1° , et les pics correspondant à la couche dopée autour de 14.32° . Comme montré dans l'insert, nous n'avons pas observé de modification de la position du pic de la couche indiquant une transition de phase cristalline et pouvant expliquer l'anomalie.

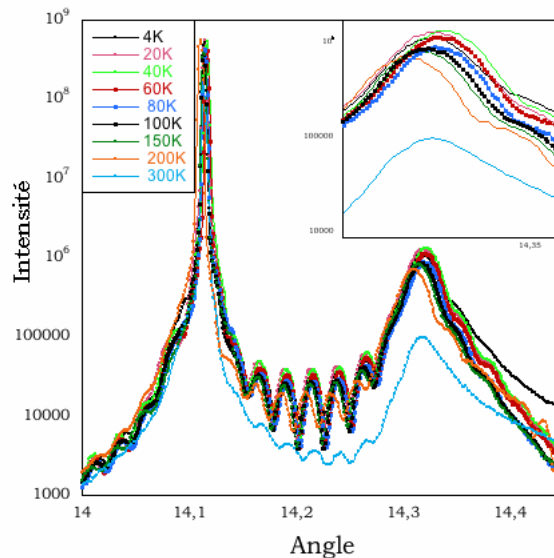


FIG. 88: XRD symétrique selon la raie [004] à différentes températures.

Remarque : le coefficient linéaire expansion thermique α a été mesuré par [76] dans le silicium. Le résultat est montré en figure 89 : le coefficient α est tracé en unité de $10^{-6} (\text{K}^{-1})$, en fonction de la température. Il est négatif dans une gamme de températures correspondant environ à l'anomalie, de 20 à 120K. Le coefficient d'expansion thermique est défini comme étant la variation relative de volume

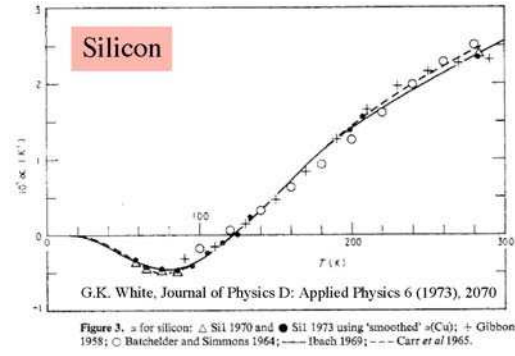


FIG. 89: Coefficient de dilatation thermique en fonction de la température du silicium pur. [76]

en température : $\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$ Les valeurs de α mesurées dans [76] varient de -0.5 à $2.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. En appliquant la loi de Bragg, on trouve une variation de l'angle de diffraction de la forme suivante : $\Delta\theta = -\tan\theta \frac{\Delta d}{d}$ qui donne des variations d'angle relatives au pic du silicium de 0.4 à $-1 \times 10^{-3}^\circ$. Pour détecter ces variations, besoin d'une résolution angulaire d'au moins 10^{-4}° , résolution angulaire que nous n'avons pas cherché à atteindre au moment des mesures.

De plus, cette dilatation thermique est une propriété intrinsèque du silicium pur. Bien que l'allure de la courbe évoque celle de la résistivité et qu'il serait tentant d'expliquer l'anomalie par l'effet que pourrait induire sur la surface de Fermi une déformation de la maille en température, ceci n'explique pas pourquoi certains échantillons présentent une anomalie et d'autres non.

Mesures thermoélectriques

Mesures thermoélectriques

Par analogie aux mesures de magnétorésistance et d'effet Hall, des mesures d'effet Nernst et Seebeck ont été réalisées par A.Pourret (UJF, CEA/INAC) afin de mettre en évidence la réponse thermoélectriques des couches de Si :B présentant une anomalie en transport de courant.

Dans un premier temps, nous rappellerons les équations de base des mesures thermoélectriques, et nous présenterons ensuite les premiers résultats obtenus sur Si :B.

Rappels théoriques

Une introduction aux mesures thermoélectriques ainsi qu'une revue des principaux résultats expérimentaux est proposée dans [77]. Nous en rappelons ici les principales définitions.

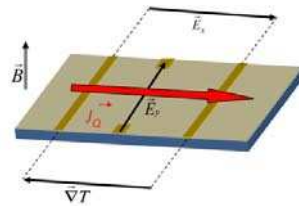


FIG. 90: *Schéma de principe de mesure des effets thermoélectriques [78]*

Les mesures thermoélectriques sont l'étude des réponses électriques d'un système à l'application d'un gradient de température, en présence ou non d'un champ magnétique, comme montré dans le schéma 90. L'application d'un gradient de température crée un champ électrique longitudinal : c'est l'effet Seebeck. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, un champ électrique transverse apparaît : c'est l'effet Nernst. Ces deux effets dépendant de l'entropie d'un système, ils doivent s'annuler lorsque la température tend vers zéro. Par analogie aux mesures en transport de courant présentées précédemment, l'effet Nernst est donc analogue de l'effet Hall, et l'effet Seebeck de la magnétorésistance.

Décrivons dans un premier temps les principaux coefficients thermoélectriques.

Définition des coefficients thermoélectriques :

$$S = -\frac{E_x}{\nabla_x T} \quad (94)$$

$$N = -\frac{E_y}{\nabla_x T} \quad (95)$$

$$\nu = -\frac{E_y}{B_z \nabla_x T} \quad (96)$$

$$(97)$$

où S est le pouvoir thermoélectrique, N est le signal de Nernst et ν le coefficient de Nernst.

On définit également trois tenseurs de conductivité : $\vec{\sigma}$ est le tenseur de conductivité électrique, $\vec{\kappa}$ est tenseur de conductivité thermique et $\vec{\alpha}$ est le tenseur de conductivité thermo-électrique. A l'aide des relations d'Onsager, ils relient le courant électrique \vec{J}_e et le courant de chaleur \vec{J}_q au champ électrique \vec{E} et au gradient thermique ∇T .

$$\vec{J}_e = \vec{\sigma} \cdot \vec{E} - \vec{\alpha} \cdot \nabla T \quad (98)$$

$$\vec{J}_q = T \vec{\alpha} \cdot \vec{E} - \vec{\kappa} \cdot \nabla T \quad (99)$$

Dans le cas des mesures thermoélectriques, il n'y a pas de courant électrique appliqué. On écrit donc $\vec{J}_e = 0$ et on obtient :

$$\vec{E} = \vec{\sigma}^{-1} \cdot \vec{\alpha} \cdot \nabla T \quad (100)$$

On peut réécrire le signal de Nernst N de la manière suivante :

$$N = \frac{E_y}{\nabla_x T} = \frac{\alpha_{xy}\sigma_{xx} - \alpha_{xx}\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \quad (101)$$

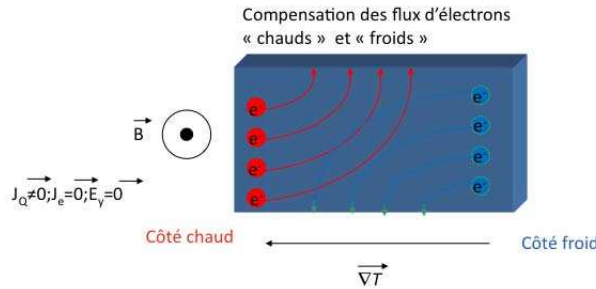


FIG. 91: Schéma de principe de l'annulation de Sondheimer.

Annulation de Sondheimer Le principe de l'annulation de Sondheimer dit que, dans un métal idéal, le signal de Nernst doit s'annuler. Un argument simple pour expliquer ce principe est de dire que le flux d'électrons en provenance de la source chaude doit compenser le flux arrivant de la source froide (voir figure 91), résultant en un signal de Nernst nul.

D'un point de vue plus théorique, en résolvant l'équation de Boltzmann, on trouve l'expression suivante reliant $\vec{\alpha}$ et $\vec{\sigma}$:

$$\vec{\alpha} = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\partial \vec{\sigma}}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=E_F} \quad (102)$$

D'après cette équation, on voit que la variation thermoélectrique d'un système est due à la variation de sa conductivité par rapport au potentiel chimique. En posant l'angle de Hall $\tan\theta_H = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}}$ on peut réécrire le signal de Nernst :

$$N = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left. \frac{\partial \tan\theta_H}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=E_F} \quad (103)$$

Il n'existe pas de moyen expérimental simple pour mesurer $\left. \frac{\partial \tan\theta_H}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=E_F}$. En première approximation, on peut supposer que $\tan\theta_H$ ne dépend pas de l'énergie au voisinage de l'énergie de Fermi, donc $N = 0$. C'est cette approximation qu'a fait Sondheimer, et qui implique donc un effet Nernst nul dans les métaux simples.

Dans les métaux simples, il y a un effet Nernst très faible. Cependant, dans certains cas exotiques, (semimétaux, fermions lourds, supraconducteurs à haute température critique ...) il existe un signal de Nernst non nul comme montré dans la figure 92.

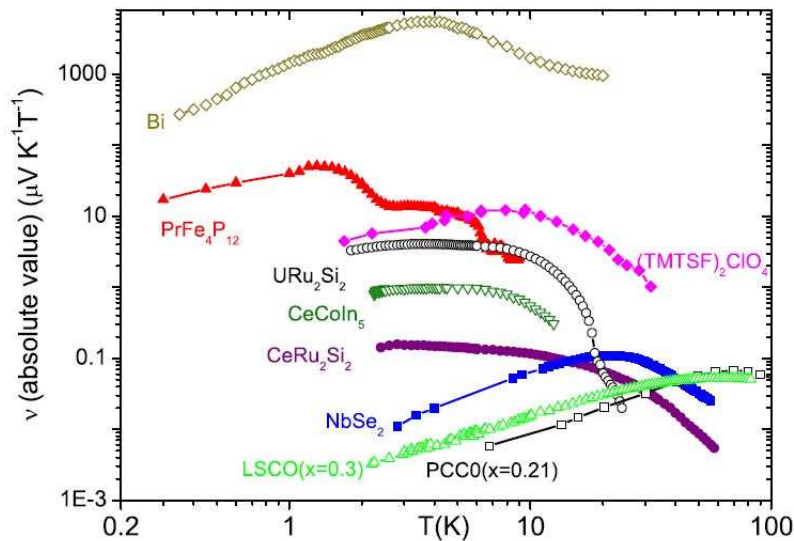


FIG. 92: Amplitude du coefficient de Nernst dans certains métaux. [77]

Possibilité de signal Nernst non nul dans les métaux L'existence d'un effet Nernst non nul dans certains métaux montre donc que l'hypothèse de Sondheimer est dans certains cas fautive. Pour avoir un effet Nernst non nul, on peut donc soit supposer l'existence de plusieurs bandes de porteurs, ou plus généralement supposer un angle de Hall qui dépend de l'énergie.

Si on est en présence de plusieurs types de porteurs, on peut réécrire le signal de Nernst de la manière suivante :

$$N = \frac{(\alpha_{xy}^+ + \alpha_{xy}^-)(\sigma_{xx}^+ + \sigma_{xx}^-) - (\alpha_{xx}^+ + \alpha_{xx}^-)(\sigma_{xy}^+ + \sigma_{xy}^-)}{(\sigma_{xx}^+ + \sigma_{xx}^-)^2 + (\sigma_{xy}^+ + \sigma_{xy}^-)^2} \quad (104)$$

Les exposants + et - indiquent des porteurs de type trous ou électron. Un angle de Hall indépendant de l'énergie ne résulte dans ce cas pas nécessairement par une annulation de N , et donc par un effet Nernst dû aux différentes contributions des différents types de porteur.

Dans le cas d'une seule bande de porteurs, on peut de même supposer un angle de Hall dépendant de

l'énergie, avec dans un premier temps une dépendance linéaire au voisinage de l'énergie de Fermi. On peut réécrire :

$$\left. \frac{\partial \tan \theta_H}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=E_F} \approx \frac{\tan \theta_H}{E_F} \quad (105)$$

En utilisant la mobilité $\mu = \frac{\tan \theta_H}{B} = \frac{e\tau}{m}$, on obtient pour le coefficient de Nernst :

$$\nu = \frac{N}{B} = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\mu}{E_F} \quad (106)$$

Ceci donne l'ordre de grandeur du signal de Nernst attendu dans le cadre d'une théorie semi-classique. On en déduit que pour avoir un signal de Nernst dans un métal simple, il faut une grande mobilité des porteurs et/ou une énergie de Fermi faible. Dans la figure 92, on montre le signal de Nernst par rapport à la température pour quelques métaux. L'ordre de grandeur du signal mesuré varie de 10^{-3} à $1000 \mu\text{K}^{-1}\text{T}^{-1}$.

L'effet Nernst a tout particulièrement été étudié dans le cadre des signaux Nernst générés par les vortex dans les supraconducteurs de type II, mais aussi par des fluctuations d'amplitude du paramètre d'ordre supraconducteur au-dessus de T_c . Nous allons brièvement présenter l'allure des signaux Nernst obtenus dans chaque cas.

Effet Nernst dans la phase mixte des supraconducteurs Dans les supraconducteurs de type II, en présence de vortex, ceux-ci peuvent bouger sous l'effet du gradient de température résultant en un champ électrique transverse. Ri et al. [79] montrent que, lorsqu'un gradient de température est appliqué dans la phase mixte d'un supraconducteur, ceux-ci vont subir une force thermique liée à l'entropie de transport par unité de longueur d'une ligne de flux magnétique, s'il n'y a pas de pinning des vortex.

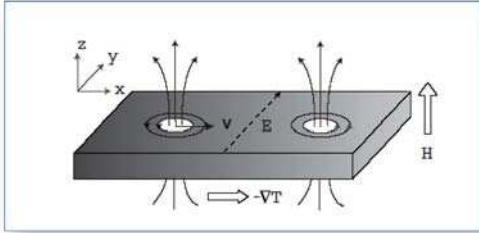


FIG. 93: Principe des mouvements de vortex sans pinning sous l'action d'un gradient de température.

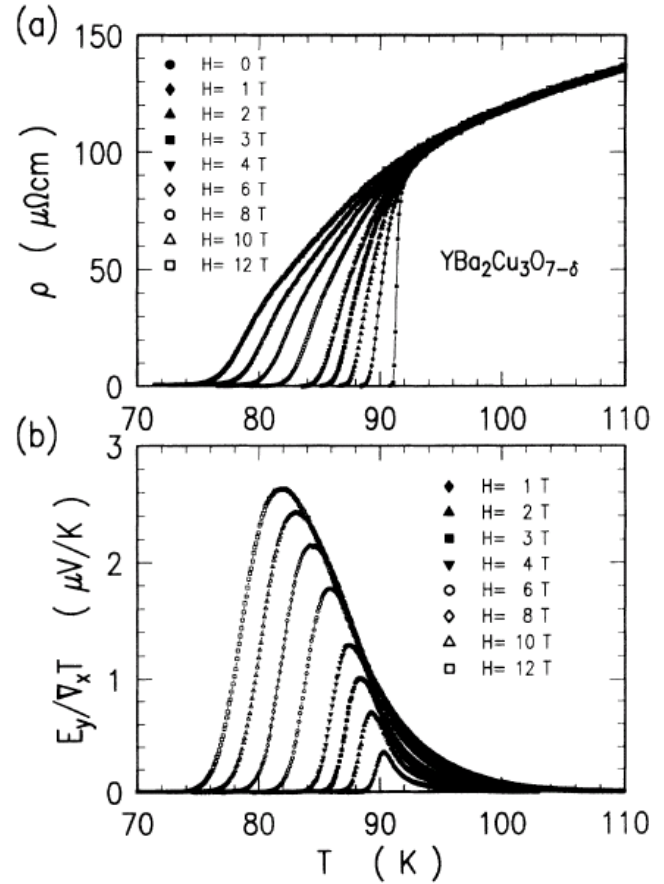


FIG. 94: Résistivité ρ (a) et effet Nernst normalisé (b) pour un échantillon de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ épitaxial orienté selon l'axe c , à différents champs magnétiques appliqués parallèlement à l'axe c de la couche.

C'est le cas par exemple dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (qui a une T_c de 92K et un champ critique H_{c2} supérieur à 150T) [79] montré en figure 94, où la résistivité (a) et l'effet Nernst normalisé (b) sont tracés en fonction de la température à différents champs magnétiques appliqués parallèlement à l'axe c de la couche mince. L'effet Nernst normalisé est la partie antisymétrique du signal de Nernst. Le maximum d'amplitude du signal de Nernst amplifié avec un champ magnétique appliqué croissant, et se décale vers les plus basses températures quand le champ est augmenté. Ce maximum d'amplitude est de l'ordre de $2\mu\text{V/K}$.

Effet Nernst dû à des fluctuations d'amplitude. Les fluctuations d'amplitude du paramètre d'ordre supraconducteur peuvent survivre au-dessus de T_c , et donner lieu à des phénomènes du type de la paraconductivité, dus à la présence de paires de Cooper à court temps de vie dans l'état normal, qui créent un excès de conductivité. Ussishkhin, Sondhi et Huse (USH)(2002) ont appliqué la théorie des fluctuations Gaussiennes de supraconductivité. Ils ont étudié la contribution du terme de Aslamazov-Larkin, c'est à dire des paires de Cooper avec une durée de vie finie au dessus de T_c , qui décroît en augmentant la température. L'introduction d'un gradient de température induit un mouvement des paires de Cooper du côté chaud au côté froid, avec les paires froides qui ont durée de vie plus longue que celles du point chaud. L'application d'un champ magnétique produit une tension transverse due au mouvement de ces paires de Cooper, et donc un signal de Nernst. La contribution des fluctuations

gaussiennes du paramètre d'ordre supraconducteur se fait par la modification du tenseur thermoélectrique $\bar{\alpha}$, en particulier les termes non diagonaux α_{xy} , que l'on définit comme étant $\alpha_{xy} = \frac{J_x}{\nabla_y T}$.

En régime 2D, et pour des champs magnétiques appliqués faibles, c'est à dire $B < < \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}$, USH prédisent une forme simple pour α_{xy} :

$$\alpha_{xy} = \frac{1}{6\pi} \frac{k_B e}{\hbar} \frac{\xi^2}{l_B^2} \quad (107)$$

avec $l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$ l'échelle de la longueur magnétique. Dans ce cas, α_{xy}/B dépend uniquement de la longueur de corrélation ξ . Notons également dans cette expression la présence du quantum de conductance thermoélectrique $\frac{k_B e}{\hbar}$. On peut montrer que, quand l'angle de Hall est petit et que les contributions des fluctuations du paramètre d'ordre de la supraconductivité ne contribuent que peu à la conductivité, on a une relation simple entre le coefficient Nernst et le coefficient thermo-électrique α_{xy} :

$$\nu = \frac{\alpha_{xy} R_{\square}}{B} = \frac{R_{\square} k_B}{6\pi} \frac{e^2}{\hbar} \xi^2 \quad (108)$$

Cette théorie a été testée par A. Pourret et al. [80] dans des couches minces de NbSi, homogène. Les auteurs ont observé un signal de Nernst survivant à des températures allant jusqu'à 30 fois la T_c , et un champ magnétique appliqué supérieur à H_{c2} . Ils ont mis en évidence au-dessus de T_c un signal distinct du signal obtenu par le mouvement des vortex dans la phase supraconductrice (voir figure 95). L'évolution des positions des maxima d'amplitude de l'effet Nernst est tracée en figure 96 en fonction de la température, avec en échelle logarithmique de couleurs la valeur du signal de Nernst. ce graphe fait apparaître une évolution symétrique par rapport à la T_c de ces deux champs critiques. Sous T_c , ce n'est autre que H_{c2} , et au-dessus de T_c , ce champ est appelé champ critique fantôme. Les auteurs montrent que ces deux champs critiques sont gouvernés par une longueur de corrélation généralisée [78]

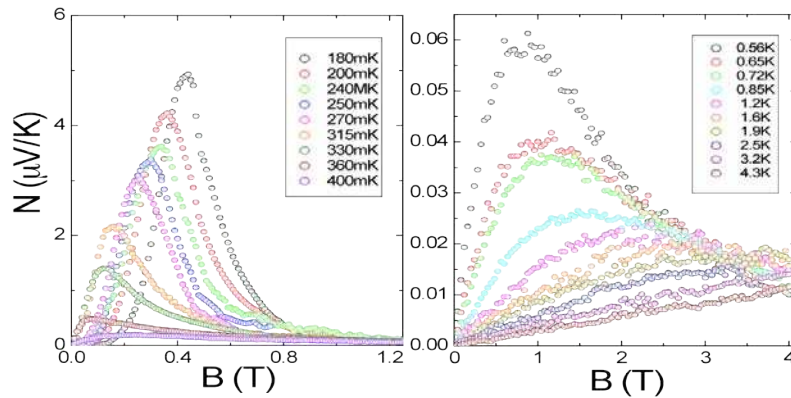


FIG. 95: Signal de Nernst dans une couche mince de NbSi, à gauche sous T_c , à droite au-dessus de T_c [78]

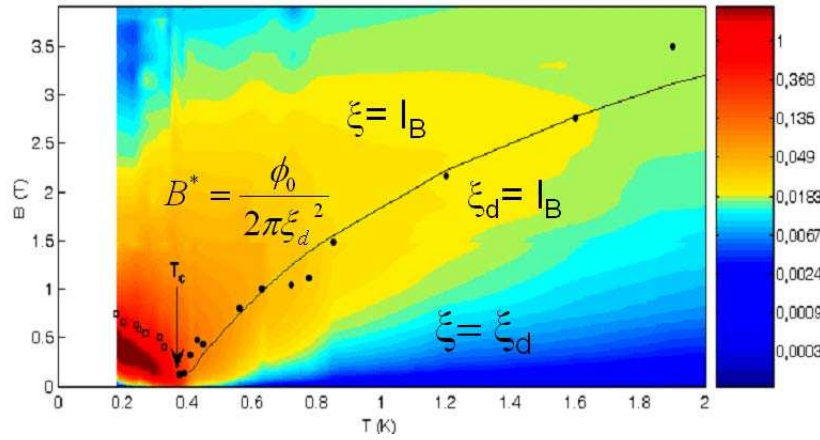


FIG. 96: Evolution des positions en champ des maxima d'amplitude des signaux de Nernst, en fonction de la température. L'échelle de couleurs, logarithmique, indique la valeur de l'effet Nernst. [78]

Mesures sur Si :B

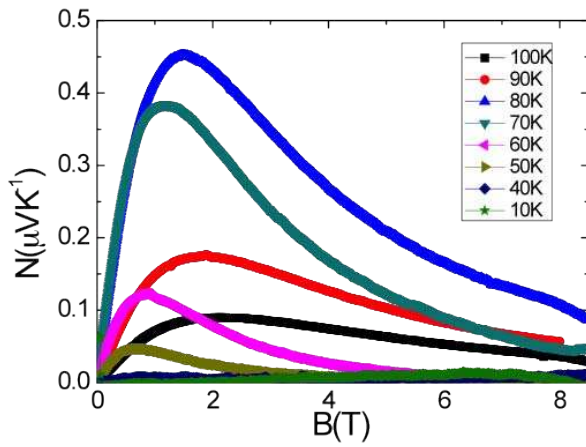


FIG. 97: Amplitude de l'effet Nernst en fonction du champ magnétique appliqué à différentes températures sur un échantillon de Si :B.

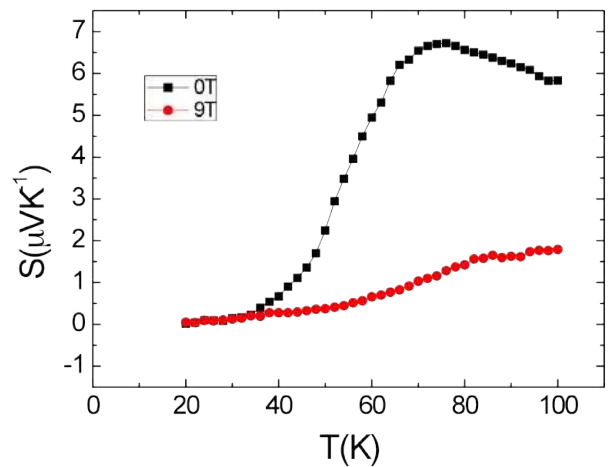


FIG. 98: Effet Seebeck en fonction de la température mesuré à 0 et 9T. Le signal, positif en champ nul, indique des porteurs de charge positifs.

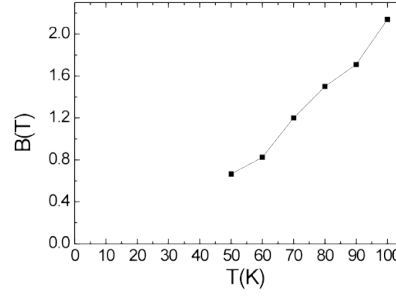


FIG. 99: Position en champ du maximum d'amplitude de l'effet Nernst pour l'échantillon de Si :B mesuré.

Présentons à présent les mesures préliminaires effectuées par A.Pourret sur un échantillon de Si :B présentant une anomalie à haute température.

Des signaux thermoélectriques non nuls apparaissent également au-dessus de T_c , dans la gamme de températures de l'anomalie. L'effet Nernst mesuré est quasi nul dans la zone du plateau, puis il montre également un pic positif au niveau du minimum de résistivité, et retrouve valeur normale à fort champ. La position du maximum de l'effet Nernst est décalé vers les plus hauts champs quand la température est augmentée. A partir de la valeur du signal de Nernst, on peut en déduire le coefficient de Nernst $\nu = \frac{N}{B}$. Par exemple à 80K et à 2T, au maximum d'amplitude de l'effet Nernst, on a $\nu = 0.225\mu V/K$. Or, en appliquant au Si :B la formule (106), avec $\mu = 0.15$ et $E_F = 0.5eV$, on obtient $\nu = 0.05\mu V/K$ soit une valeur plus de quatre fois inférieure à celle mesurée. L'effet Nernst observé est donc bien anormal, et pas décrit par les théories classiques des mesures thermoélectriques.

L'effet Seebeck, en figure 98 montre également un pic positif autour de 80 K, ce qui indique par convention des porteurs de type trous. L'effet Seebeck est également supprimé lorsqu'on applique un champ magnétique.

Par analogie avec NbSi, on peut tracer la position du maximum d'amplitude de l'effet Nernst en température en figure 99. A haute température, la position du pic est décalée vers les plus hauts champs quand la température est augmentée. Cependant, contrairement à NbSi, ce pic ne semble pas s'annuler pour $T = T_c = \approx 250mK$.

Ce graphe permet de mettre en évidence les limites expérimentales des mesures thermoélectriques pour l'étude de notre composé. En effet, les mesures sont réalisées actuellement en PPMS, limité à la température de 400mK alors que les échantillons testés ont des T_c de l'ordre de 300mK ou inférieures. De plus, les wafers de silicium sur lesquels sont fabriqués les couches minces de Si :B conduisent extrêmement bien la chaleur, ce qui complique les mesures à hautes températures. Il n'est en effet pas évident d'imposer un gradient de température de l'ordre de 5 à 10% de la température du bain pour réaliser les mesures thermoélectriques.

Notons simplement dans un premier temps que l'effet Nernst obtenu à hautes températures dans Si :B est anormal, et que son amplitude est dix fois supérieure à celle mesurée dans la phase pseudo-gap de NbSi, mais dix fois inférieure à celle mesurées dans la phase de vortex.

Pour réaliser des études complémentaires et tester la similarité de comportement de Si :B avec NbSi, il faudrait donc des échantillons à T_c plus élevée pour mesurer le signal des vortex, s'il y en a un, avec une lithographie spécifique aux mesures thermoélectriques. De même, des membranes en Si :B pourraient faciliter l'application d'un gradient thermique à plus haute température.

Enfin, précisons que nous ne faisons ici qu'une analogie entre les résultats obtenus entre NbSi et Si :B, et que nous ne sous-entendons pour le moment pas dans Si :B l'existence de fluctuations d'amplitude du paramètre d'ordre.

Mesures spectroscopiques

Mesures de Point Contact Spectroscopy

Afin de déterminer si l'anomalie en résistivité à haute température donne un signal caractéristique dans les caractéristiques courant-tension $I(V)$, nous avons réalisé quelques mesures de Point-Contact Spectroscopy (PCS dans le reste du texte). Dans un premier temps, nous présenterons les principales idées théoriques de la PCS, détaillées dans le livre de [81]. Nous présenterons ensuite les premières courbes obtenues, ainsi que les difficultés expérimentales.

Rappels théoriques

L'intérêt de la PCS est d'étudier les propriétés spectroscopiques des matériaux à l'aide de contacts de taille réduite. La théorie de la PCS est très bien développée et comprise dans le cas de métaux classiques (qui peuvent conduire à l'étude des interactions électron-phonon) et des supraconducteurs (pour étudier le gap supraconducteur via la réflexion d'Andreev ou un effet tunnel). Cependant, il n'existe pas vraiment de théorie dans le cadre des systèmes fortement corrélés présentant des structures particulières dans leur densité d'état. Dans notre cas, nous nous sommes concentrés sur la gamme de températures correspondant à l'anomalie, de 50 à 100K, dans laquelle le Si :B est métallique. C'est pour cela que nous décrirons uniquement les phénomènes relatifs à un contact métal-métal, en gardant cependant en mémoire que notre échantillon peut éventuellement ne pas rentrer dans ce cadre théorique.

La PCS a été découverte par Yanson en 1974, et l'essentiel de la théorie est décrite par Yanson et Naidyuk dans [81]. Une introduction à la théorie de la PCS est faite dans [82].

Selon la taille du contact d par rapport aux échelles de longueurs caractéristiques du métal étudié, différents régimes spectroscopiques peuvent être mis en évidence comme montré en figure 100 : balistique, diffusif ou thermique.

Le régime balistique est le cas idéal où la dimension du contact est suffisamment petite par rapport au libre parcours moyen élastique des électrons dans le métal pour avoir un contact transparent pour les électrons. Ce régime permet d'obtenir, à partir de l'allure des caractéristiques $I(V)$ et ses dérivées, des informations uniquement dues aux propriétés du matériau d'étude.

Le régime diffusif, moins restrictif que le balistique, permet d'obtenir un spectre dégradé. Enfin, en régime thermique les électrons sont diffusés sur les phonons au niveau du contact, sans évacuation de la chaleur, ce qui provoque donc un échauffement local, et des informations spectroscopiques uniquement locales.

On suppose un contact circulaire par simplicité, bien que la forme du contact n'en change pas fondamentalement la physique.

La mesure des caractéristiques $I(V)$ se fait donc par la mesure d'un courant I généré par une tension de biais V : un électron accéléré par une tension V voit sa vitesse augmentée d'un facteur $\delta v = \frac{eV}{p_F}$. Il en

résulte un courant I à travers le contact de la forme : $I = \frac{e\pi d^2}{4} \frac{ne^2}{p_F}$. En fonction du type de régime et de l'allure des $I(V)$, première et seconde dérivée, on peut en déduire certaines informations (densité d'états des phonons, allure de la courbe de résistivité du matériau en température, etc.). Ainsi, pour étudier la surface de Fermi, il faut donc que 2 états électroniques soient séparés d'une énergie nulle ou

égale à eV.

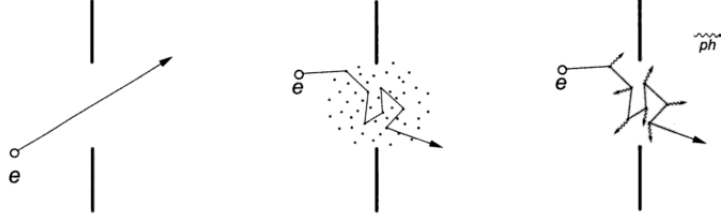


FIG. 100: Trois principaux régimes de conduction en PCS, de gauche à droite : balistique, diffusif et thermique

Régime balistique : $d \ll l_{el}, l_{in}$

Dans le cas où le diamètre du contact est inférieur au libre parcours moyen élastique l_{el} et inélastique l_{in} du métal étudié, à l'ordre 0 le contact est transparent pour les électrons, qui passent directement de la pointe au métal sans interaction, en étant accélérés. En utilisant la formule de Drude pour la résistivité $\rho = \frac{p_F}{ne^2l}$, on trouve une résistance de contact appelée résistance de Sharvin R_{Sh} :

$$R_{Sh} = \frac{16\rho l}{3\pi d^2} \quad (109)$$

Backflow current Cependant, après avoir passé le contact et avoir pénétré dans le métal, les électrons peuvent être rétrodiffusés par une, voire deux collisions successives sur des phonons du métal voir figure 101, à travers le contact, et créer des non-linéarités dans la caractéristique I-V

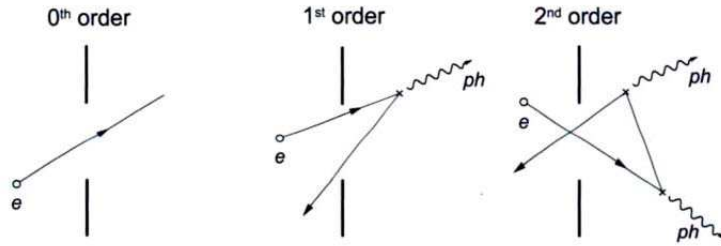


FIG. 101:

Kulik a donné une expression de la dérivée seconde de la caractéristique dans ce cas, et a montré qu'elle peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{1}{R_0} \frac{dR(V)}{dV} = \frac{8ed}{3\hbar v_F} g(\omega)|_{\hbar\omega=eV} \quad (110)$$

où $g(\omega)$ est la fonction spectrale de l'interaction électron-phonon et qui n'est autre que la fonction d'Eliashberg définie précédemment dans l'introduction à la supraconductivité :

$$g(eV) = \alpha_{PC}^2 F(eV) \quad (111)$$

où α_{PC} est un élément de matrice moyenné de l'interaction électron-phonon et $F(eV)$ est la densité d'états des phonons.

En régime balistique, à partir de la mesure de la dérivée seconde de la caractéristique $I(V)$, on peut donc avoir accès à la densité d'états des phonons. La taille du contact est connue à partir de la résistance du contact, donnée par la résistance de Sharvin.

Allure du background

La fonction d'Eliashberg $g(\omega)$ telle qu'elle est définie, est censée s'annuler au-delà de la fréquence maximale des phonons, ω_{max} . Cependant, les spectres mesurés montrent toujours une constante, non nulle pour des énergies eV supérieure à l'énergie max des phonons $\hbar\omega_{max}$. C'est cette constante qu'on appelle le background. Une première interprétation à ce background a été donnée par van Gelder (1978), qui explique que ce background est une signature des phonons générés successivement par des électrons accélérés. En supposant un processus à deux collisions, van Gelder a montré que les électrons créés lors de cette double collision produisent un signal non nul à une énergie égale à deux fois l'énergie de Debye.

Régime diffusif : $l_{el} \ll d \ll \sqrt{l_{in}l_{el}}$

On a vu précédemment que la spectroscopie d'un métal est possible uniquement en régime balistique pour lequel la barrière créée par le contact est transparente aux électrons. Cependant, ce régime très restrictif dans le sens où bon nombre de métaux et d'alliages ont un libre parcours moyen élastique assez faible, suffisamment faible pour ne pas pouvoir réaliser le régime balistique. Kulik et Yanson (1978) ont montré que dans le cas où $d < \sqrt{l_{in}l_{el}}/3$, la dérivée seconde de $I(V)$ reste bien proportionnelle à la densité de phonon $g(eV)$, mais que $g(eV)$ dépend alors d'un paramètre K , qui est lui-même proportionnel à $\frac{l_{el}}{d}$. Le résultat est donc une intensité réduite du spectre de $g(eV)$.

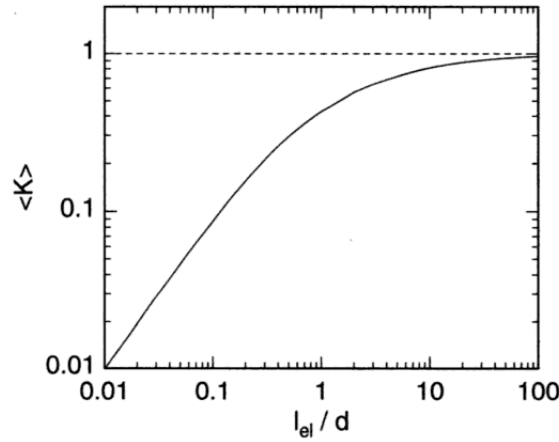


FIG. 102:

La résistance du contact devient en régime diffusif la somme de la résistance du régime balistique et du régime thermique que nous décrivons ensuite :

$$R_{PC} = \frac{16\rho l}{3\pi d^2} + \beta \frac{\rho(T)}{d} \quad (112)$$

avec β de l'ordre de 1 pour $l_{el} < d$. En dérivant cette expression de la résistance du contact, on obtient une expression pour déterminer d la taille du contact :

$$d = \frac{d\rho/dT}{dR_{PC}/dT} \quad (113)$$

Régime thermique : $l_{el}, l_{in} \ll d$

Le régime thermique, encore appelé régime de Maxwell, est le régime où la taille du contact est très supérieure aux libres parcours moyens élastiques et inélastiques. Il y a diffusion des électrons sur

les phonons au niveau du contact, donc un échauffement local du contact. La température du contact T_{PC} dépend de la tension appliquée :

$$T_{PC}^2 = T_{bain}^2 + \frac{V^2}{2L} \quad (114)$$

où T_{bain} est la température de mesure, et L est le nombre de Lorenz du matériau défini par la loi de Wiedemann-Franz :

$$LT = \frac{\kappa}{\sigma} \quad (115)$$

La résistance du contact, appelée résistance de Maxwell R_M est :

$$R_M = \frac{\rho}{d} \quad (116)$$

Dans ce régime, des non-linéarités dans la caractéristique $I(V)$ sont causées par une dépendance en température de la résistivité des matériaux : (Verkin (1979), Kulik (1992)) :

$$I(V) = Vd \int_0^1 \frac{dx}{\rho(T\sqrt{1-x^2})} \Big|_{T=eV/3.63k_B} \quad (117)$$

Dans le régime thermique, il y a toujours possibilité de déterminer le spectre des phonons $g_{TR}(\omega)$ par la mesure de la dérivée seconde $\frac{d^2 I}{dV^2}$:

$$\frac{1}{R_0} \frac{dR(V)}{dV} = C \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} g_{TR}(\omega) S\left(\frac{eV}{\omega}\right) \quad (118)$$

où C est une constante qui s'écrit $C = \frac{\pi\sqrt{3}m}{ne\hbar\rho}$, et S une fonction de la forme :

$$S(x) = \frac{2\pi}{3} \frac{d^2}{dx^2} \int_0^{\pi/2} \frac{dy}{\sinh^2\left(\frac{\pi}{\sqrt{3}x} \sin y\right)} \quad (119)$$

Dans le cas d'hétérocontacts, c'est à dire de contact entre deux métaux différents, l'application d'une tension génère un signal thermoélectrique dû à la différence de coefficients de Seebeck entre les deux matériaux. Ceci crée une asymétrie dans la caractéristique $I(V)$. Itskovich et al. (1985, 1987) ont montré que la partie asymétrique de dI/dV peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{1}{R_0} \left(\frac{dV}{dI}(V) \right)^{as} \approx \sqrt{\frac{\rho_1 \rho_2}{(L_1 \rho_2 + L_2 \rho_1)(\rho_1 + \rho_2)}} (S_1(T) - S_2(T)) \quad (120)$$

les indices 1 et 2 distinguant chaque métal. Une asymétrie des courbes dépend donc de la différence des pouvoirs thermoélectriques de chaque métal.

Premières mesures

Ces premières mesures de PCS sur des échantillons anormaux de Si :B ont été réalisées à l'Académie Slovaque des Sciences de Košice, en collaboration avec J.Kačmarcik, P.Szabo et P.Samuely.

Echantillons, but de l'étude Trois échantillons de deux séries et concentrations différentes et présentant une anomalie ont été mesurés en PCS, avec des tension de biais variant de -150 à 150 meV et des températures variées de 1K à 100K. Le but de cette étude était de déterminer s'il existe des singularités en température dans les caractéristiques $I(V)$ et ses dérivées de nos échantillons, qui pourraient nous donner un indice sur l'origine de l'anomalie en magnéto-transport et thermoélectricité.

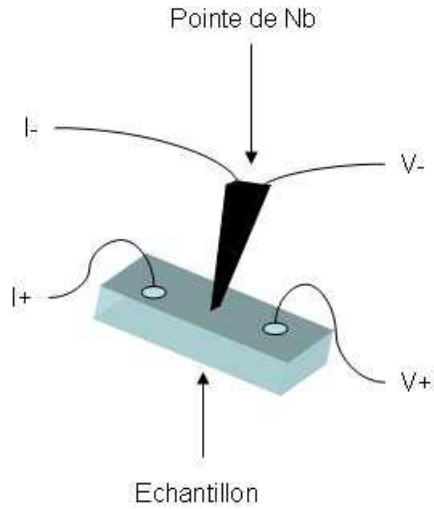


FIG. 103: Schéma du principe de mesure de PCS

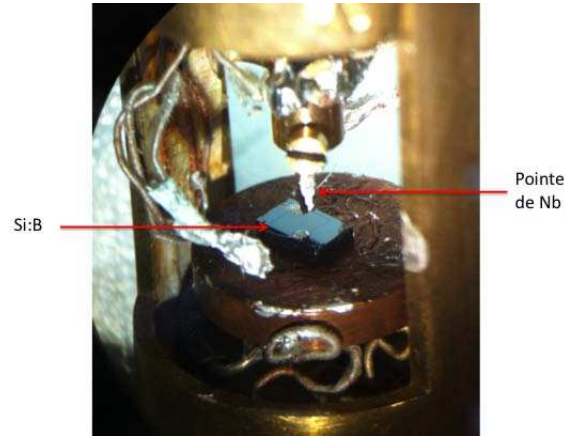


FIG. 104: Photo du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de PCS : pointe de Nb sur échantillon de Si :B.

Dispositif expérimental, principe de mesure Le principe expérimental, comme on l'a développé précédemment, est de réaliser un contact ponctuel entre une pointe de niobium et un échantillon (noté needle-anvil PCS dans la littérature), et de mesurer les caractéristiques $I(V)$ à différentes températures. Les contacts 4 fils sont montrés en figure 103, et une photo du dispositif expérimental en 104.

La pointe de niobium est taillée mécaniquement avant sa mise en place : on n'en connaît donc pas la taille exacte. Le contact entre la pointe et l'échantillon est réalisé à basse température. La pointe est approchée à la surface de l'échantillon par un système de microvis. Une fois le contact établi, on réalise un spectre de -10meV à 10meV afin de déterminer le régime du contact. La pointe de niobium étant supraconductrice sous 9K , en régime balistique un gap caractéristique d'une réflexion d'Andreev et dont la valeur suit la théorie BCS doit apparaître, de l'ordre de $\Delta = 1.4\text{meV}$ à $T=0$. Selon la présence ou non de gap à basse température, et sa taille, on peut en déduire le type de régime dans lequel le contact se trouve. Une fois un contact en régime balistique, ou diffusif, réalisé, la tension de biais est balayée dans une gamme large, de -150 à 150meV , et la température est lentement augmentée de manière à garder la résistance du contact constante.

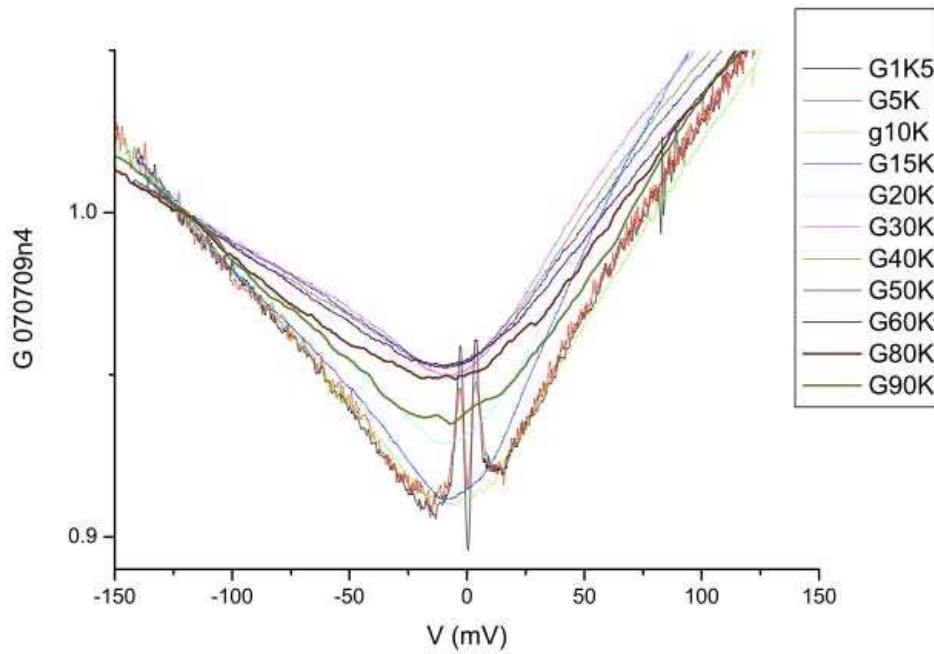


FIG. 105: *Graphe de conductance en fonction de la tension à différentes températures sur un échantillon de Si :B.*

Résultats Un exemple de spectre obtenu en régime diffusif est montré en figure 105. La conductance différentielle $G = \frac{dI}{dV}$ est représentée en fonction de la tension de biais appliquée V , à différentes températures allant de 1 à 90K. La dérivée est calculée numériquement à partir des données $I(V)$ mesurées. La résistance initiale du contact était de 33Ω . Ici, les spectres obtenus sont normalisés à la valeur obtenue à $V=-145\text{mV}$.

A basse température, sous 10K, apparaît le gap supraconducteur de la pointe de niobium. Au-dessus de 10K, le niobium est métallique, et les spectres obtenus sont ceux de d'un hétérocontact en régime diffusif.

Certaines caractéristiques apparaissent :

- les courbes sont asymétriques, avec une conductance avec une tension de biais négative inférieure à la conductance obtenue pour une tension de biais positive. Nous avons vu que dans un régime thermique, une asymétrie des courbes $I(V)$ et de leur dérivées peut s'expliquer par une différence de coefficient de Seebeck existant entre les deux métaux en contact. Ici, au vu du gap supraconducteur à basse température, le contact est clairement dans un régime diffusif, avec une asymétrie déjà marquée à 1K. Est ce qu'une différence d'effet Seebeck pourrait expliquer dans ce régime également une telle asymétrie ?

- l'amplitude du background, parabolique, change d'amplitude de 10K à 60K. La valeur de la conductance normalisée G , à tension nulle, augmente de 5% dans cette gamme de température, puis diminue d'environ 2.5% de 60 à 90K. Cette caractéristique, retrouvée sur 3 spectres réalisés sur 3 échantillons différents, est étonnante dans le sens où la plus grande variation se fait dans la gamme de température où la résistance ne varie pas.

Les contacts pointe-échantillon ayant été assez instables, et légèrement modifiés à lors des mesures

à différentes températures, il est délicat d'interpréter ces premiers résultats. A ce jour, nous n'avons pas d'explication à apporter à ces caractéristiques, qui rappelons-le peuvent être dues aussi bien au Si :B qu'à la pointe de Nb.

Limites, difficultés, ouverture L'ensemble de ces mesures, réalisées dans un temps relativement court (moins d'un mois), ont été assez difficiles à réaliser pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, maintenant une résistance de contact raisonnablement constante sur une gamme aussi large de température n'est pas chose aisée. En effet à partir de 20K, sous l'effet des fluctuations thermiques (mouvement du gaz d'échange, dilatation ou contraction de la pointe et/ou de l'échantillon, etc) la position de la pointe peut sensiblement varier, et on peut assez rapidement perdre le contact, ou en tous cas faire varier suffisamment le contact pour changer de régime. Il faut alors recommencer avec un nouveau contact à 1K. C'est principalement pour cette raison que sur l'ensemble des mesures, seuls deux ensembles de spectres jusqu'à 90K ont été obtenus.

La difficulté supplémentaire a été la présence d'oxyde de silicium à la surface de l'échantillon, inéluctable (malgré un décapage préalable de l'oxyde de silicium au HF) car la pose de contact se réalise à l'air libre. La présence d'oxyde en surface de l'échantillon augmente la résistance de contact, et nous oblige à appuyer plus fortement sur la pointe, quitte à la déformer (c'est à dire lui faire perdre son aspect pointu) voire à la perdre. Ceci impose donc de réchauffer le dispositif pour reformer la pointe, et exposer une nouvelle fois l'échantillon à l'air libre et donc à créer plus d'oxyde en surface.

Enfin, le dispositif expérimental s'est montré assez sensible aux perturbations extérieures, telles que des portes claquées, ou des éclairs, et qui rendent d'autant plus difficiles ces mesures.

Mesures complémentaires Comme le rappellent Arham et al. [82], et comme nous en avons fait l'expérience, il est difficile de maintenant un contact de type neede-anvil stable sur une large gamme de températures. Afin d'étudier les caractéristiques intrigantes observées en PCS, un dispositif de jonction planaire (soft contact), plus stable pour les contacts a été réalisé par F.Lefloch, sous la forme de barrière de 5nm d'épaisseur d' Al_2O_3 puis de dépôt d'or sur un échantillon de la série de 2009. Les premiers résultats, obtenus par J.Kačmarcik et P.Szabo à Košice, sont montrés en figure 106 et 107. En figure 106, l'inverse de la conductance différentielle est représenté en fonction de la tension appliquée, à différentes températures. L'ensemble des courbes en température semble suivre les courbes de résistivité en fonction de la température. En effet, si on regarde les valeurs de dV/dI à tension de biais nulle, la valeur de dV/dI ne varie pas de 0 à 30K, diminue jusqu'à 100K puis augmente à nouveau jusqu'à 160K. Autre caractéristique notable, pas nécessairement attribuable à la dépendance de la résistivité en température : la courbure change en fonction de la température. De plate dans la région du plateau, les courbes deviennent courbées vers le haut dans la région de l'anomalie puis retrouvent une forme parabolique vers le bas au-delà de 100K. Enfin, dans la gamme 40-70K, les courbes ont la même asymétrie que celle observée pour les mesures de PCS en figure 105.

En figure 107 la dépendance en champ magnétique de 0 à 8T, à 50K, est tracée. L'anomalie est supprimée sous champ, pour retrouver une courbe quasi plate à partir de 4T.

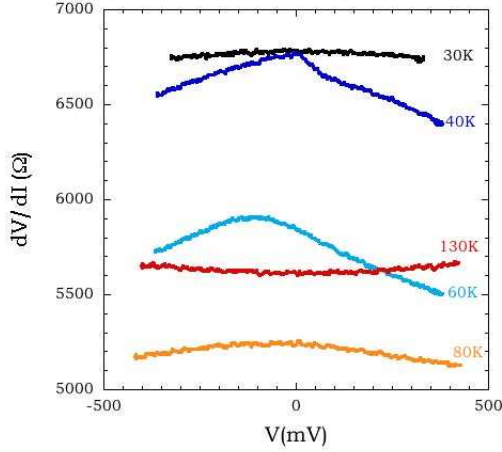


FIG. 106: *Inverse de la conductance différentielle en fonction de la tension de biais appliquée, en champ nul et pour différentes températures.*

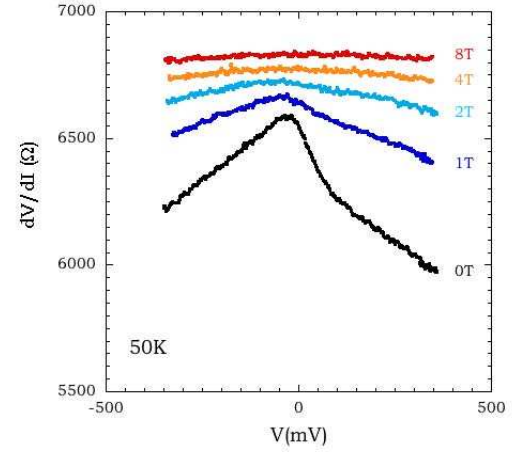


FIG. 107: *Inverse de la conductance différentielle en fonction de la tension de biais à 50K, à différents champs magnétiques appliqués.*

L'évolution des caractéristiques dV/dI est différente de l'évolution en température de la résistivité, ce qui laisse penser que le soft contact créé n'est pas en régime thermique (de même que ce qui a été observé dans [82]) Afin de s'en assurer, il serait nécessaire de la mesurer en dilution. Si la barrière est bien une barrière tunnel (au moins à basses températures) le gap supraconducteur du Si :B devrait être visible. Une suggestion possible pour une future barrière est de déposer une couche de supraconducteur, niobium ou palladium, avec une T_c supérieure à 4K pour pouvoir observer son gap et en déduire la qualité de la barrière créée.

Cependant, bien que l'allure générale des caractéristiques dV/dI soit différentes des courbes $R(T)$, l'évolution de la valeur obtenue pour dI/dV à tension appliquée nulle (zero bias conductance, ou ZBC) suit quant à elle l'évolution de la résistivité en température. Ce point reste ouvert à toute explication.

Conclusion et perspectives

Nous terminons cette thèse par quelques perspectives futures possibles sur les différentes études.

Exploration des propriétés supraconductrices

Les perspectives de mesures sont nombreuses pour explorer la supraconductivité du silicium fortement dopé. Tout d'abord, il est impératif de mettre en évidence de nouvelles techniques de dopages plus facilement réalisables qui permettraient de produire des échantillons de silicium supraconducteur avec les mêmes caractéristiques, de manière à rendre ce sujet d'étude accessible à d'autres groupes de recherche. Les premières tentatives avec de nouvelles sources de silicium fortement dopé se sont révélées infructueuses. Nous avons notamment mesuré des couches de silicium très fortement dopées par Solid Phase Epitaxy et produites par l'IM2NP. La SPE consiste à déposer un film dopé amorphe sur un wafer de silicium, puis à recristalliser le film par recuit à 500°C. Des échantillons de Si :B, Si :Sn et Si :Sb ont été produits par cette technique et dopés à 4at.%, mais sans montrer de trace de supraconductivité. Ces échantillons vont subir un recuit laser par le laser du GILD, et être remesurés à l'avenir.

Il serait également souhaitable de comprendre pourquoi seul le bore a réussi jusqu'à présent à rendre le silicium supraconducteur.

La réalisation de membranes de Si :B suspendues est aussi en cours d'études. Ceci permettrait de réaliser des mesures de chaleur spécifique sur la partie supraconductrice de Si :B et de montrer une nouvelle fois que la supraconductivité est bien volumique, et non due uniquement à un chemin de percolation comme peut le laisser supposer des mesures de supraconductivité réalisées uniquement par résistivité.

Les membranes permettront également de dégager la couche dopée des contraintes imposées par le substrat sous-jacent, et d'étudier donc l'influence de ces contraintes sur la supraconductivité.

Enfin, afin de confirmer le modèle de dislocation présenté dans cette thèse pour expliquer les résultats obtenus, il paraît indispensable d'étudier la présence de dislocations dans les couches de Si :B par microscopie.

Investigation de l'anomalie à hautes températures

Le problème du mécanisme à l'origine de l'anomalie à haute température reste ouvert. Il reste intéressant d'en explorer ses mécanismes et ses signatures à travers différentes sondes. L'étude des propriétés thermoélectriques est à continuer avec A.Pourret (CEA/INAC/SMS/PS/IMAPEC) de nouveaux échantillons avec une géométrie de contacts appropriée pour ce type de mesure. De même, la caractérisation par spectroscopie est à poursuivre. Des mesures au STM sont actuellement en cours à l'Académie Slovaque des Sciences de Košice par P.Szabo suite aux mesures de PCS et de tunneling à travers un oxyde. L'utilisation de muons pour sonder le magnétisme présent au sein des couches est envisageable, de même que des mesures d'ARPES à Soleil en fonction de la température, qui pourraient éventuellement permettre de détecter une reconstruction de la surface de Fermi.

Spectroscopie optique Des mesures de spectroscopie optique par F.Lévy-Bertrand (CNRS/Institut Néel), sont également en cours de réalisation dans un nouveau dispositif expérimental. Nous présentons ici les résultats préliminaires. Le dispositif expérimental permet la spectroscopie par transformée de Fourier avec un appareil Vertex 70 ν . Il sonde plusieurs gammes dans l'infrarouge : l'infrarouge moyen (8000-700cm⁻¹), et l'infrarouge lointain (700-100cm⁻¹). Ce type de mesures permet d'identifier les fréquences de résonance typiques des liaisons moléculaires, mais aussi la fréquence plasma d'un métal, et les transitions électroniques interbandes, ce en fonction de la température avec un refroidissement

à l'hélium 4. Nous présentons ici uniquement des résultats préliminaires expérimentaux couplés à des simulations sur un échantillon de silicium métallique, sans anomalie à haute température. Les spectres sont réalisés en réflexion uniquement pour ne sonder que la couche dopée en surface. Des mesures sur des échantillons avec une anomalie à haute température sont en cours. L'échantillon a été fourni par E.

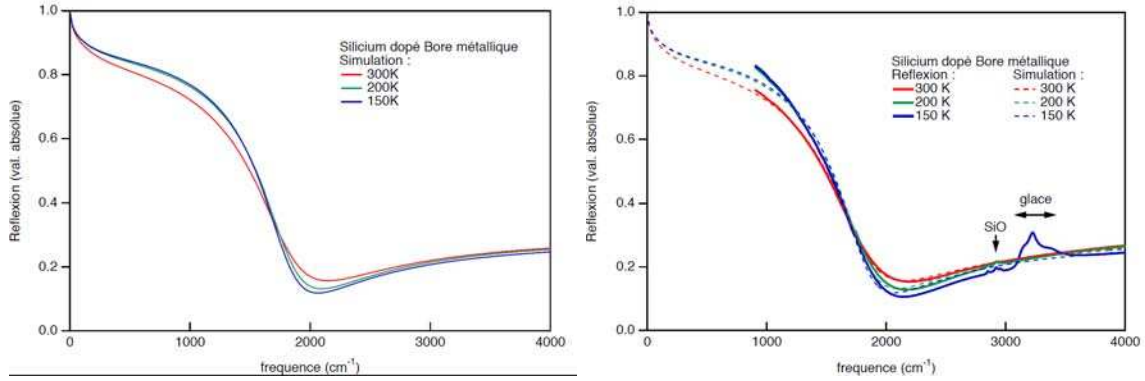


FIG. 108: Réflexion du SiB métallique à différentes températures.

Bustarret (CNRS/Institut Néel/MCBT) et a été mesuré durant le stage de N. Barroso et B. Michon. C'est un échantillon test, avec un dopage en bore légèrement inférieur à la limite de solubilité et réalisé par une technique de croissance classique. L'échantillon est dopé dans tout le volume, et non juste une couche mince en surface. La densité de porteur annoncée est de $n \sim 1,3 \cdot 10^{20} \text{ [cm}^{-3}]$. La figure 108 présente les mesures et les simulations de la réflexion pour différentes températures. A basse fréquence l'échantillon réfléchit presque totalement la lumière ($R \sim 1$). A haute fréquence l'échantillon est transparent ($R \sim 0$). La chute (brutale) de réflexion a lieu la fréquence plasma écrantée : $\omega_p^* \sim \omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$. Les résultats sont ceux attendus sauf pour le signal de la glace et du SiO observé vers $3000 \approx \text{cm}^{-1}$. Dans les barres d'erreurs, les paramètres ϵ_∞ et ω_p ne changent pas avec la température, tandis que γ

TAB. 4: **Paramètres de la simulation et grandeurs déduites.** Seuls les paramètres ϵ_∞ , ω_p et γ sont ajustés par la simulation.

Température	$\epsilon_\infty (\text{cm}^{-1})$	$\omega_p (\text{cm}^{-1})$	$\gamma (\text{cm}^{-1})$	$\omega_p^* (\text{cm}^{-1})$	$\rho_0 (m\Omega \text{ cm})$	$m^* (m_0)$
300K	11.9876	6503.52	701.083	1878.37	0.993716	0.274764
200K	11.7496	6401.24	559.779	1867.47	0.818988	0.283615
200K	11.2146	6192.78	518.089	1849.24	0.809885	0.30303

décroît (comme attendu) avec la température.

Ces premières caractérisations sont donc encourageantes pour continuer cette étude sur des échantillons portant l'anomalie.

Etude l'influence de la pollution au carbone Les résultats obtenus par l'ATP laissent envisager une pollution au carbone comme possible origine à cette anomalie à haute température. Pour tester cette hypothèse, D.Débarre (IEF) propose l'introduction d'une pollution contrôlée de carbone dans des wafers ayant été identifiés comme ne portant pas jusqu'à présent l'anomalie. Deux modes opératoires sont actuellement envisagés : introduire le carbone avant, ou après le dopage en bore, en faisant varier les concentrations en bore et en carbone. Si le carbone est introduit avant, ou après le dopage en bore, sa répartition dans la couche dopée peut être différente : accumulée à l'interface SiB/Si, ou de manière

homogène dans la couche dopée. Les premiers échantillons devraient être créés dans les semaines à venir pour une caractérisation rapide à haute température, qui devra être impérativement couplée à une caractérisation à l'APT pour étudier la répartition du carbone.

Autres études envisageables Des mesures d'ARPES sont envisageables pour sonder la structure de Fermi. L'utilisation de muons pour sonder les moments magnétiques en présence dans les échantillons de Si :B est une autre possibilité.

Perspectives d'applications

Une première application du Si :B supraconducteur est la réalisation de jonctions SNS uniquement composées de silicium. Ce type de jonction a été créé par F.Lefloch (CEA/INAC), qui a gravé des géométries de type weak link et SQUID (en photo 109) dans un échantillon de Si :B supraconducteur. L'échantillon de base a été fabriqué avec 350 coups laser et un temps de fusion de 70ns, soit une épaisseur de l'ordre de 100nm et un dopage de l'ordre de 5at.%. La T_c attendue du bulk est de l'ordre de 450mK. Les dimensions de la géométrie de SQUID sont indiquées sur la photo 109. Ce dispositif est en cours de mesure en réfrigérateur à dilution. Les premières caractérisations, en cours, ont montré

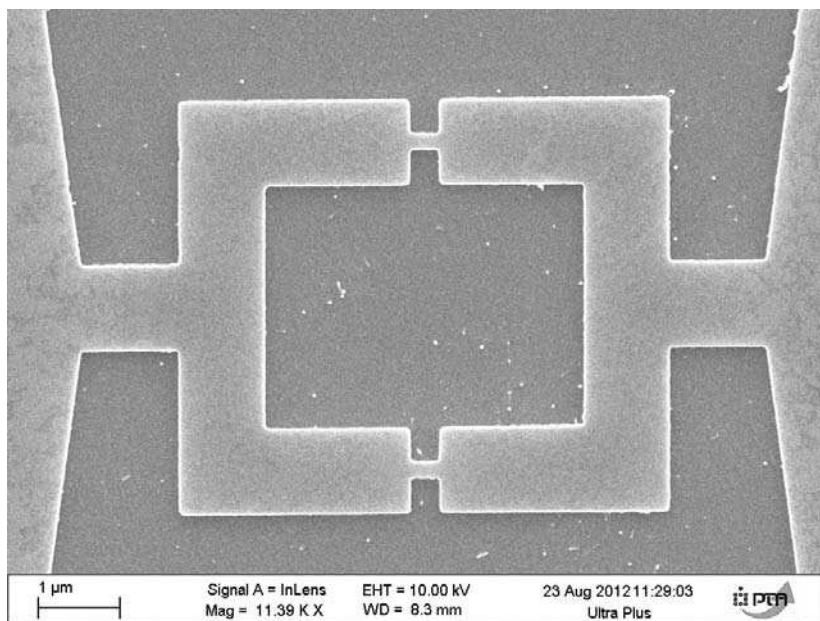


FIG. 109: Photo de la géométrie type SQUID gravée.

que cette géométrie de SQUID est supraconductrice. La courbe de la résistance en fonction de la température est montrée en figure 110. La T_c est de 420mK et la transition est abrupte et complète : l'ensemble du SQUID transite, et pas uniquement les deux jonctions. La T_c obtenue est proche de la valeur de celle attendue pour le bulk.

Des caractéristiques $V(I)$ à 100mK ont également été réalisées, et représentées en figure 111. Cette figure permet d'identifier les deux courants critiques supraconducteurs, le courant critique positif I_{c+} et négatif I_{c-} .

Nous avons mesuré l'évolution de chacun de ces courants critiques en fonction de la température, représentée en figure 112. Ces résultats sont en cours d'analyse. L'étape suivante, qui nécessite quelques adaptations de notre dispositif expérimental, est d'appliquer un flux magnétique à l'aide d'une bobine pick-up pour étudier le comportement du courant critique en fonction du flux magnétique appliqué. Nous rappelons que le courant critique d'un SQUID est modulé de manière sinusoïdale et de période

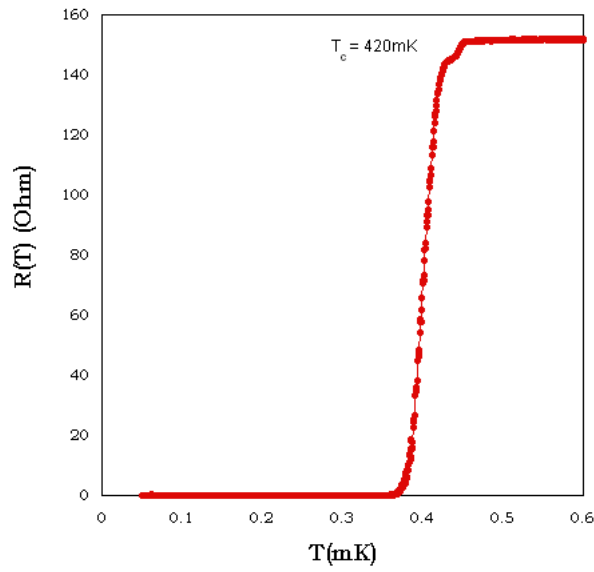


FIG. 110: *Transition supraconductrice mesurée aux bornes du SQUID.*

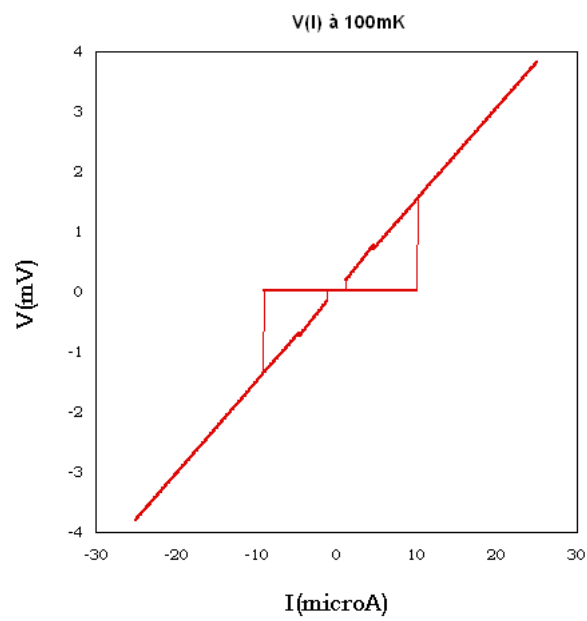


FIG. 111: *Caractéristique courant-tension mesurée à 100mK aux bornes du SQUID.*

ϕ_0 en fonction du flux magnétique.

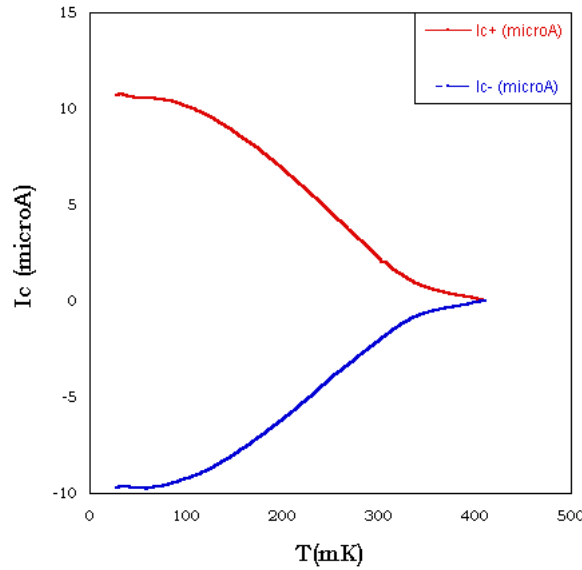


FIG. 112: Evolution des courants critiques I_c+ et I_c- en fonction de la température. Les deux courants critiques sont symétriques, et s'annulent à la température pour laquelle on mesure une résistivité nulle.

Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons donc réalisé une analyse détaillée des propriétés supraconductrices du silicium dopé au bore en faisant varier l'épaisseur et la concentration des couches dopées. Les tentatives de dopages par des dopants autres que le bore sont pour le moment infructueuses. Les mesures de température critique de transition supraconductrice, couplées au calculs *ab initio* ont montré une dépendance en loi de puissance de la T_c en fonction du couplage électron-phonon λ_{e-ph} , s'éloignant de la dépendance exponentielle « classique » de McMillan. Cette loi de puissance a été observée également dans le diamant supraconducteur, à des concentrations en dopant coïncidant avec la transition métal-isolant. L'hypothèse de l'effet de la TMI pour expliquer cette loi de puissance est invalidée donc par le cas du silicium. Nous avons donc montré qu'un modèle basé sur un supraconducteur en deux couches dues à la présence de dislocations se développant en surface peut expliquer nos résultats.

Pendant ces trois années, les conditions de préparation des couches supraconductrices ont été améliorées et optimisées grâce aux mesures réalisées à basses températures. Ceci a permis en toute fin de thèse de fabriquer un prototype de SQUID. L'effet SQUID reste à confirmer, mais les premiers résultats sont extrêmement encourageants.

Cette thèse a également permis de mettre en évidence des propriétés surprenantes et remarquables à hautes températures pour un métal a priori non magnétique. Un comportement anormal a été observé en transport électronique et propriétés thermoélectriques à hautes températures, entre 50 et 100K, de certaines couches de Si :B. Ceci a justifié une caractérisation par diverses sondes. Cette caractérisation est toujours en cours. Comme nous l'avons déjà dit, une possibilité pour l'origine de cette anomalie serait la présence d'une pollution de carbone. Quelle qu'en soit l'origine, Si :B intrinsèque, effet d'interface ou autre hypothèse encore non envisagée, nous laissons comme problème ouvert le mécanisme physique créant ce comportement anormal.

Bibliographie

- [1] Marvin L. Cohen. The Existence of a Superconducting State in Semiconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 36(1) :240–243, January 1964.
- [2] Marvin L. Cohen. Superconductivity in Many-Valley Semiconductors and in Semimetals. *Phys. Rev.*, 134(2A) :A511–A521, April 1964.
- [3] J. F. Schooley, W. R. Hosler, and Marvin L. Cohen. Superconductivity in Semiconducting SrTiO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 12(17) :474–475, April 1964.
- [4] W. Buckel and J. Wittig. Supraleitung von germanium und silizium unter hohem druck. *Physics Letters*, 17(3) :187–188, July 1965.
- [5] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Haddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurak, and A. V. Makhija. Superconductivity at 28 K in Rb_xC_{60} . *Phys. Rev. Lett.*, 66(21) :2830–2832, May 1991.
- [6] N. Breda, R. A. Broglia, G. Colo, G. Onida, D. Provasi, and E. Vigezzi. C_{28} : A possible room temperature organic superconductor. *Phys. Rev. B*, 62(1) :130–133, July 2000.
- [7] D. Connétable, V. Timoshevskii, B. Masenelli, J. Beille, J. Marcus, B. Barbara, A. M. Saitta, G.-M. Rignanes, P. Mélinon, S. Yamanaka, and X. Blase. Superconductivity in Doped sp^3 Semiconductors : The Case of the Clathrates. *Phys. Rev. Lett.*, 91(24) :247001, December 2003.
- [8] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson, and S. M. Stishov. Superconductivity in diamond. *ChemInform*, 35(25), 2004.
- [9] E. Bustarret, C. Marcenat, P. Achatz, J. Kacmarcik, F. Levy, A. Huxley, L. Ortega, E. Bourgeois, X. Blase, D. Debarre, and J. Boulmer. Superconductivity in doped cubic silicon. *Nature*, 444(7118) :465–468, November 2006.
- [10] T. Klein, P. Achatz, J. Kacmarcik, C. Marcenat, F. Gustafsson, J. Marcus, E. Bustarret, J. Pernot, F. Omnes, Bo E. Sernelius, C. Persson, A. Ferreira da Silva, and C. Cytermann. Metal-insulator transition and superconductivity in boron-doped diamond. *Phys. Rev. B*, 75(16) :165313–, April 2007.
- [11] F. Foulon. *Dopage photoassisté par laser excimère du silicium placé sous atmosphère de gaz dopant*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 1989.
- [12] A. Slaoui, F. Foulon, R. Stuck, and P. Siffert. Boron doping of silicon by excimer laser irradiation in a reactive atmosphere. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 50 :479–484, 1990. 10.1007/BF00324571.
- [13] J. Boulmer, D. Débarre, A. Grouillet, and D. Lenoble. Dopage laser pour la microélectronique du futur. In *Colloque "UVX 2000"-J. Phys. IV France 11 PR7, 103*, 2001.
- [14] G. Kerrien, J. Boulmer, D. Débarre, D. Bouchier, A. Grouillet, and D. Lenoble. Ultra-shallow, super-doped and box-like junctions realized by laser-induced doping. *Applied Surface Science*, 186(2002) :45–51, January 2002.
- [15] A. Bhaduri, T. Kociniowski, F. Fossard, J. Boulmer, and D. Débarre. Optical and electrical properties of laser doped Si :B in the alloy range. *Applied Surface Science*.
- [16] J. Boulmer, C. Guedj, and D. Débarre. Incorporation of substitutional carbon in Si and SiGe by laser processing in methane and propylene. *Thin Solid Films*, 294 :137–140, 1997.

- [17] A. Aliouchouche, J. Boulmer, B. Bourguignon, J.-P. Budin, D. Débarre, and A. Desmur. Laser etching of silicon by chlorine : effect of post-desorption collisions and chlorine in-diffusion on the laser desorption yield. *Applied Surface Science*, 69 :52–58, 1993.
- [18] A. Desmur, B. Bourguignon, J. Boulmer, J.B. Ozenne, J.P. Budin, D. Débarre, and A. Aliouchouche. Pulsed-laser etching of silicon. Dopant profile modification and dopant desorption induced by surface melting. *Journal of Applied Physics*, 76 :3081–3087, 1994.
- [19] Vittorio Privitera. Ultra-low energy ion implantation of boron for future silicon devices. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(1) :55–65, February 2002.
- [20] J. C. Vickerman. Secondary ion mass spectrometry : basic concepts, instrumental aspects, applications and trends. *Surface and Interface Analysis*, 10(8) :435–435, 1987.
- [21] Christiane Dubois, Gilles Prudon, Jean-Claude Dupuy, Brice Gautier, Bruno Canut, Yann Le Gall, and Thierry Kociniewski. The isotopic comparative method (ICM) for SIMS quantification of boron in silicon up to 40 at.%. *Surface and Interface Analysis*, 43(1-2) :36–40, 2011.
- [22] Jean-Claude Dupuy, Christiane Dubois, Gilles Prudon, Brice Gautier, Reinhard Kägler, Shavkat Akhmadaliev, Angela Perrat-Mabilon, and Christophe Peaucelle. Isotopic comparative method (ICM) for the determination of variations of the ion yields in boron-doped silicon as a function of oxygen concentration in the 0-10 at.% range. *Surface and Interface Analysis*, 43(1-2) :137–140, 2011.
- [23] Christiane Dubois, Gilles Prudon, Brice Gautier, and Jean-Claude Dupuy. Quantitative SIMS measurement of high concentration of boron in silicon (up to 20at.%) using an isotopic comparative method. *Applied Surface Science*, 255(4) :1377–1380, December 2008.
- [24] T. F. Kelly and M. K. Miller. Invited Review Article : Atom Probe Tomography. *Review of Scientific Instruments*, 78 :031101, 2007.
- [25] B. Gault, D. Haley, F. de Geuser, M.P. Moody, E.A. Marquis, D.J. Larson, and B.P. Geiser. Advances in the reconstruction of atom probe tomography data. *Ultramicroscopy*, 111(6) :448–457, May 2011.
- [26] K. Hoummada, F. Dahlem, T. Kociniewski, J. Boulmer, C. Dubois, G. Prudon, E. Bustarret, H. Courtois, D. Débarre, and D. Mangelinck. Three dimensional boron distribution in heavily doped silicon epilayers resolved by atom probe tomography. 2011.
- [27] A. Grockowiak, T. Klein, E. Bustarret, J. Kacmarcik, C. Dubois, G. Prudon, K. Hoummada, D. Mangelinck, T. Kociniewski, D. Debarre, J. Boulmer, and C. Marcenat. Superconducting properties of laser annealed implanted Si :B epilayers. *soumis à Superconductor Science and Technology*, 2012.
- [28] C. Marcenat, J. Kacmarcik, R. Piquerel, P. Achatz, G. Prudon, C. Dubois, B. Gautier, J. C. Dupuy, E. Bustarret, L. Ortega, T. Klein, J. Boulmer, T. Kociniewski, and D Débarre. Low-temperature transition to a superconducting phase in boron-doped silicon films grown on (001)-oriented silicon wafers. *Phys. Rev. B*, 81(2) :020501–, January 2010.
- [29] Mario Birkholz, Paul F. Fewster, and Christoph Genzel. *Thin film analysis by X-ray scattering*. Wiley-VCH, 2006.
- [30] R.J Kennedy and P.A Stampe. Reciprocal space mapping of epitaxial MgO films on SrTiO₃. *Journal of Crystal Growth*, 207(3) :200–205, December 1999.
- [31] O.V. Lounasmaa. *Experimental Principles and Methods Below 1K*. 1974.
- [32] O V Lounasmaa. Dilution refrigeration. *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, 12(8) :668, 1979.
- [33] H. K. Onnes. *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, (119, 120, 122), 1911.
- [34] W. Meissner and R. Ochsenfeld. *Naturwissenschaften*, 21 :787, 1933.
- [35] C.J. Gorter. *Nature*, 132 :931, 1933.

- [36] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. Dover Publications, 1996.
- [37] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 6th edition, 1986.
- [38] F. London and H. London. The Electromagnetic Equations of The Superconductor. *Proc. R. Soc. Lond. A* 1, 149(866) :71–88, 1935.
- [39] V.L. Ginzburg and L.D. Landau. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 20 :1064, 1950.
- [40] A.A.Abrikosov. On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group. *JETP*, 5 :1174–1182, 1957.
- [41] E. Maxwell. Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury. *Phys. Rev.*, 78(4) :477–477, 1950.
- [42] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, and L. B. Nesbitt. Superconductivity of Isotopes of Mercury. *Phys. Rev.*, 78(4) :487–487, May 1950.
- [43] H. Fröhlich. Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature. *Phys. Rev.*, 79(5) :845–856, September 1950.
- [44] Leon N. Cooper. Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas. *Phys. Rev.*, 104(4) :1189–1190, November 1956.
- [45] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.*, 108(5) :1175–1204, December 1957.
- [46] A.B. Migdal. Interaction between electrons and the lattice vibrations in a normal metal. *Soviet Physics JETP*, 34 :1438–46, 1958.
- [47] F. Marsiglio and J. P. Carbotte. Electron-Phonon Superconductivity. In K. H. Bennemann and John B. Ketterson, editors, *Superconductivity*, pages 73–162. Springer Berlin Heidelberg, 2008. 10.1007/978-3-540-73253-23.
- [48] F. Dahlem, T. Kociniewski, C. Marcenat, A. Grockowiak, L. M. A. Pascal, P. Achatz, J. Boulmer, D. Débarre, T. Klein, E. Bustarret, and H. Courtois. Subkelvin tunneling spectroscopy showing Bardeen-Cooper-Schrieffer superconductivity in heavily boron-doped silicon epilayers. *Phys. Rev. B*, 82(14) :140505, October 2010.
- [49] V. Emery and S. A. Kivelson. Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density. *Nature*, 374 :434–437, 1995.
- [50] E. Helfand and N. R. Werthamer. Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} . II . *Phys. Rev.*, 147 :288–294, Jul 1966.
- [51] P.G. de Gennes. Behavior of dirty superconductors in high magnetic fields. *Physik der Kondensierten Materie*, 3(2) :79–90, 1964. cited By (since 1996) 47.
- [52] V.P. Mineev. General expression for the angular dependence of the critical field in layered superconductors. *Phys. Rev. B*, 65(1) :012508, December 2001.
- [53] M. Tinkham. Effect of Fluxoid Quantization on Transitions of Superconducting Films. *Phys. Rev.*, 129(6) :2413–2422, March 1963.
- [54] V. F. Gantmakher and V. T. Dolgoplov. Superconductor-insulator quantum phase transition. *Physics-Uspekhi*, 53(1) :1–49, 2010.
- [55] S. L. Sondhi, S. M. Girvin, J. P. Carini, and D. Shahar. Continuous quantum phase transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 69(1) :315–333, January 1997.
- [56] E. Bourgeois and X. Blase. Superconductivity in doped cubic silicon : An ab initio study. *Appl. Phys. Lett.*, 90(14) :142511–3, April 2007.
- [57] Lilia Boeri, Jens Kortus, and O. K. Andersen. Three-Dimensional MgB_2 -type of superconductivity in Hole-Doped Diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 93(23) :237002–, November 2004.

- [58] Lilia Boeri, Jens Kortus, and Ole Krogh Andersen. Normal and superconducting state properties of B-doped diamond from first-principles. *Science and Technology of Advanced Materials*, 7, Supplement 1(0) :S54–S59, August 2006.
- [59] Lilia Boeri, Jens Kortus, and O.K. Andersen. Electron-phonon superconductivity in hole-doped diamond : A first-principles study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(1-3) :552–556, 2006.
- [60] Philip B. Allen. Neutron Spectroscopy of Superconductors. *Phys. Rev. B*, 6(7) :2577–2579, October 1972.
- [61] X. Blase, Ch. Adessi, and D. Connétable. Role of the Dopant in the Superconductivity of Diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 93(23) :237004–, November 2004.
- [62] A. Grockowiak, T. Klein, J. Kacmarcik, X. Blase, T. Kociniewski, F. Chiodi, D Débarre, G. Prudon, C. Dubois, and C Marcenat. Evidence for strain induced 2D superconductivity in heavily doped Si :B epilayers. (*en préparation*), 2012.
- [63] Myron Strongin, O. F. Kammerer, and Arthur Paskin. Superconducting Transition Temperature of Thin Films. *Phys. Rev. Lett.*, 14(23) :949–951, June 1965.
- [64] V.L. Ginzburg. On surface superconductivity. *Physics Letters*, 13(2) :101–102, November 1964.
- [65] P. G. DE GENNES. Boundary Effects in Superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 36(1) :225–237, January 1964.
- [66] A. Gurevich and E. A. Pashitskii. Enhancement of superconductivity at structural defects in high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B*, 56(10) :6213–6225, September 1997.
- [67] N. Ya. Fogel, A. S. Pokhila, Yu. V. Bomze, A. Yu. Sipatov, A. I. Fedorenko, and R. I. Shekhter. Novel Superconducting Semiconducting Superlattices : Dislocation-Induced Superconductivity ? *Phys. Rev. Lett.*, 86(3) :512–515, January 2001.
- [68] N. Ya. Fogel, E. I. Buchstab, Yu. V. Bomze, O. I. Yuzepovich, A. Yu. Sipatov, E. A. Pashitskii, A. Danilov, V. Langer, R. I. Shekhter, and M. Jonson. Interfacial superconductivity in semiconducting monochalcogenide superlattices. *Phys. Rev. B*, 66(17) :174513–, November 2002.
- [69] Neil Ashcroft and David Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, Toronto, January 1976.
- [70] Jack Bass, Jr. Pratt, William P., and Peter A. Schroeder. The temperature-dependent electrical resistivities of the alkali metals. *Rev. Mod. Phys.*, 62(3) :645–744, July 1990.
- [71] J. E. Dijkstra and W. Th. Wenckebach. Effects of strain and alloying on the Hall scattering factor for holes in Si and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. *J. Appl. Phys.*, 85(3) :1587–1590, February 1999.
- [72] D. C. Look. *Electrical Characterization of GaAs materials and devices*. John Wiley & Sons, 1991.
- [73] E. Du Trémolet de Lacheisserie. *Magnétisme : Fondements*. Number vol. 1 à 2 in Collection Grenoble Sciences. EDP Sciences, 1999.
- [74] M. Kohler. *Ann. Phys.*, 6 :18–107, 1949.
- [75] Alpheus W. Smith. The Variation of the Hall Effect in Metals with Change of Temperature. *Phys. Rev. (Series I)*, 30(1) :1–34, January 1910.
- [76] G K White. Thermal expansion of reference materials : copper, silica and silicon. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 6(17) :2070, 1973.
- [77] Kamran Behnia. The Nernst effect and the boundaries of the Fermi liquid picture. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(11) :113101, 2009.
- [78] A. Pourret. Nernst signal in low- T_c disordered superconductors (in strongly disordered superconductors and electronic segregation workshop, lorentz center, leiden, august 2011). 2011.
- [79] H.-C. Ri, R. Gross, F. Gollnik, A. Beck, R. P. Huebener, P. Wagner, and H. Adrian. Nernst, Seebeck, and Hall effects in the mixed state of YBCO and BiSrCaCuO thin films : A comparative study. *Phys. Rev. B*, 50(5) :3312–3329, 1994.

- [80] A. Pourret, H. Aubin, J. Lesueur, C. A. Marrache-Kikuchi, L. Berge, L. Dumoulin, and K. Behnia. Observation of the Nernst signal generated by fluctuating Cooper pairs. *Nat Phys*, 2(10) :683–686, 2006.
- [81] Yu. G. Naidyuk and I. K. Yanson. *Point-Contact Spectroscopy*. Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 145, 2004.
- [82] H. Z. Arham, C. R. Hunt, W. K. Park, J. Gillett, S. D. Das, S. E. Sebastian, Z. J. Xu, J. S. Wen, Z. W. Lin, Q. Li, G. Gu, A. Thaler, S. Ran, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, and L. H. Greene. Detection of orbital fluctuations above the structural transition temperature in the iron pnictides and chalcogenides. *Phys. Rev. B*, 85(21) :214515, June 2012.